



# Etude des anomalies isotopiques du soufre et de l'oxygène dans le sulfate d'origine volcanique enregistré dans les archives glaciaires

Melanie Baroni

## ► To cite this version:

Melanie Baroni. Etude des anomalies isotopiques du soufre et de l'oxygène dans le sulfate d'origine volcanique enregistré dans les archives glaciaires. Océan, Atmosphère. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2006. Français. NNT: . tel-00115661

**HAL Id: tel-00115661**

**<https://theses.hal.science/tel-00115661>**

Submitted on 22 Nov 2006

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement

**UMR5183**

*Centre National de la Recherche Scientifique - Université Joseph Fourier*  
54, rue Molière – Domaine Universitaire  
BP 96 – 38402 Saint Martin d'Hères Cedex

---

# Etude des anomalies isotopiques du soufre et de l'oxygène dans le sulfate d'origine volcanique enregistré dans les archives glaciaires

---

Mélanie BARONI

Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier – Grenoble I

(Arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et 30 mars 1992)

**Discipline : Sciences de la Terre et de l'Univers**

Date de soutenance : 12 octobre 2006

### *Composition du Jury :*

M.	Nick ARNDT	Président du Jury
M.	Slimane BEKKI	Rapporteur
M.	Marc CHAUSSIDON	Rapporteur
M.	Thomas BLUNIER	Examineur
M.	Robert DELMAS	Directeur de Thèse
M.	Joël SAVARINO	Co-Directeur de Thèse





*A mon grand-père,*



## *Remerciements*

Je tiens à remercier en premier lieu les membres du jury, Nick Arndt, Slimane Bekki, Marc Chaussidon et Thomas Blunier, qui ont accepté de lire et de juger ce travail de thèse.

Je remercie Robert Delmas et Joël Savarino, mes directeurs de thèse. Mes remerciements vont également à Mark Thiemens qui m'a accueillie dans son laboratoire pendant six mois, je lui suis reconnaissante pour avoir toujours cru à la portée des résultats obtenus pendant cette thèse et pour son enthousiasme croissant au fur et à mesure de l'avancement du projet.

Je continue par le côté « américain ». Je remercie Terri Jackson qui m'a appris tout ce que je sais sur l'analyse isotopique du soufre et ce n'était pas une mince affaire. Je remercie plus généralement les membres du laboratoire qui m'ont tous aidé à un moment ou à un autre. Je remercie également mes deux colocataires américains, Greg et Lauren, qui m'ont grandement facilité la vie à San Diego et qui ont fait en sorte que tout se passe bien pour moi là-bas. Mes remerciements vont également à Nicolas P. grâce à qui j'ai rencontré un grand nombre d'« expatriés », je pense en particulier à Elena, Talya, Lidia, Dmitry et Gary (le seul non-expatrié), qui ont tous contribué à faire de mon séjour à San Diego un souvenir inoubliable (je n'aurai jamais cru qu'il pouvait pleuvoir autant dans un désert ...).

Mais revenons à présent au côté « français ». J'adresse mes remerciements et ma reconnaissance à l'ensemble du LGGE. Je remercie tout d'abord l'atelier et en particulier Jean-Philippe pour son aide, surtout au début de la thèse, lors de la construction du laboratoire quand il n'y avait encore que les étagères. Je remercie également Marie et Laurent B. toujours prêts à aider quand l'informatique faisait des siennes. Je tiens à remercier Jean-Robert pour sa disponibilité et pour avoir résisté à l'afflux de mes questions pendant trois ans, sans oublier les petits séjours forts rafraîchissants au Fontanil. Je remercie toute l'équipe « gaz », Jérôme, Jean-Marc, Jost, Samuel (bonne continuation !!!), je souhaite également la bienvenue à Markus. Je remercie aussi Martine et Jean-Luc pour la partie chromatographique, Michel L. pour avoir répondu à mes nombreuses questions surtout pendant la rédaction de thèse, Bruno J., Didier V. et Florent D. pour leurs suggestions lors de la répétition de la soutenance.

Je remercie également ceux qui m'ont fait rire et qui m'ont encouragé, je pense à Greg, Olivier M., Olivier A., Christophe F. (que Ralph et Bingo restent gravés dans nos mémoires), Fred, Yves pour les petites visites quotidiennes et Stephan, le pilote. Je n'oublie pas ceux et celles qui ont quitté le labo depuis et en particulier Sophie et Blandine, mais aussi Arnaud, Martin et Anne-So.

Je continue avec les thésards du LGGE, je ne peux pas citer tout le monde, je fais un petit aparté pour Hélène C. qui a eu la lourde tâche de partager son bureau avec deux thésards en pleine rédaction, je remercie aussi Vincent pour les discussions distrayantes et non scientifiques qui ont jalonné nos fins de thèse, bonne chance pour ta nouvelle vie au pays des Caribous.

Du fond du cœur, un grand merci à Laetitia, Alexandrine et Hélène B. pour leur soutien sans faille je n'oublie évidemment pas Benjamin et Maxime. Je remercie également Manue et Yannick pour les longues conversations téléphoniques du week-end.

Pour terminer, ma plus grande reconnaissance va à mes parents, je n'ai qu'une chose à dire : merci pour tout.

## *Résumé*

Le volcanisme de type plinien peut modifier le climat pendant plusieurs années en injectant des quantités importantes de dioxyde de soufre directement dans la stratosphère, lequel est ensuite oxydé en acide sulfurique. Les aérosols d'acide sulfurique ainsi formés réfléchissent les rayonnements solaires et changent les propriétés radiatives de l'atmosphère. En dépit du développement récent de techniques d'observation des nuages volcaniques, tels que les satellites ou les lidars, les informations sur le volcanisme passé et son impact sur le climat, restent limitées. L'étude de signaux volcaniques préservés dans les archives glaciaires, consistait jusqu'à présent à simplement mesurer les concentrations de sulfate. Nous proposons l'utilisation de nouveaux traceurs que sont les anomalies isotopiques de l'oxygène et du soufre de sulfate volcanique enregistré à Dôme C et Pôle Sud pour apporter de nouvelles informations sur le volcanisme passé.

Les éruptions stratosphériques de l'Agung (mars 1963) et du Pinatubo (juin 1991), qui sont les plus importantes des 50 dernières années ont été étudiées. Un puits de neige creusé à Dôme C, a permis de prélever une quantité suffisante de sulfate pour procéder à une étude temporelle des anomalies isotopiques de l'oxygène et du soufre. L'anomalie isotopique du soufre change de signe au cours du temps et passe d'une phase positive, au début du dépôt de sulfate à une phase négative à la fin. Ce changement de signe s'accompagne d'un appauvrissement en isotopes lourds avec le temps. L'anomalie isotopique du soufre semble être créée à partir d'une réaction de photo-oxydation de  $\text{SO}_2$  ( $\text{SO}_2^* + \text{SO}_2$ ) avant son oxydation en acide sulfurique, ce qui suggère un processus rapide qui dure un mois approximativement. L'anomalie isotopique de l'oxygène, quant à elle, a permis d'établir un lien entre les résultats obtenus et l'oscillation quasi-biennale de la stratosphère.

L'évolution temporelle des anomalies isotopiques de l'oxygène et du soufre étant connues, nous avons étudié 12 signaux volcaniques dans leur globalité au cours du dernier millénaire. L'anomalie isotopique du soufre a permis d'identifier 6 éruptions volcaniques stratosphériques révélant ainsi l'utilité d'un tel traceur lorsque la nature des éruptions est méconnue.

Les résultats obtenus montrent que les anomalies isotopiques de l'oxygène et du soufre sont des indicateurs puissants de la formation des sulfates dans la stratosphère. Outre les informations glaciologiques, cette étude a permis de mieux comprendre le mécanisme de création de l'anomalie isotopique du soufre, paramètre déterminant pour la compréhension de l'oxygénation de l'atmosphère primitive de la Terre.



## *Abstract*

Plinian volcanic eruptions can modify the terrestrial atmospheric system by injecting large amounts of gases such as sulfur dioxide directly into the stratosphere, which will further be oxidized to sulfuric acid. The sulfuric acid aerosols layer formed reflects solar radiations and changes the radiative properties of the atmosphere. Despite the recent development of techniques to observe volcanic clouds, such as satellites or lidar, information on past volcanism and its impact on climate are still limited. To date, the study of volcanic signals recorded in glaciological archives, simply consisted in measuring sulfate concentrations. We used the oxygen and sulfur isotopic anomalies of volcanic sulfate recorded in the Dome C and South Pole snow as new tracers to provide new insights into past volcanism.

We studied the two most important stratospheric eruptions of the last 50 years: the Agung (March 1963) and the Pinatubo (June 1991). A snow pit, dug in Dome C, allowed taking enough sulfate to proceed to a temporal study of the sulfur and oxygen isotopic anomalies evolution. Sulfur isotopic anomaly changes in sign with time starting with a positive phase at the beginning of the sulfate deposition to finally reach a negative value at the end. This change in sign is accompanied by a significant decrease of  $\delta^{34}\text{S}$  with time. Sulfur isotopic anomaly seems to be created from a photo-oxidation reaction of  $\text{SO}_2$  ( $\text{SO}_2^* + \text{SO}_2$ ) before its oxidation to sulfuric acid, which suggests a rapid process of one month approximately. The oxygen isotopic anomaly allowed establishing a link between the results obtained and the quasi-biennial oscillation of the stratosphere.

The temporal evolution of the oxygen and sulfur isotopic anomalies being known, we studied 12 volcanic signals in their totality over the last millennium. Sulfur isotopic anomaly allowed identifying 6 stratospheric volcanic eruptions revealing the usefulness of this tracer when the nature of the eruption is unknown.

The results obtained show that the sulfur and oxygen isotopic anomalies are powerful indicators on the sulfate formation into the stratosphere. More than glaciological information, this study allowed a better understanding of the mechanism responsible of the sulfur isotopic anomaly formation, an important parameter to understand the oxygenation of the Earth primitive atmosphere.

## Table des Matières

### Résumé

### Table des matières

#### **CHAPITRE I - INTRODUCTION : LE CYCLE DU SOUFRE, VOLCANISME, ISOTOPES STABLES**

<b>I.1. Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>I.2. Cycle biogéochimique du soufre.....</b>	<b>2</b>
I.2.1. Le soufre dans la troposphère.....	3
I.2.1.1. Emissions océaniques.....	3
I.2.1.2. Emissions continentales.....	4
I.2.2. Le soufre dans la stratosphère.....	6
I.2.2.1. Sulfure de carbone (OCS).....	6
I.2.2.2. Dioxyde de soufre (SO <sub>2</sub> ).....	7
I.2.2.3. Couche de Junge.....	7
<b>I.3. Le volcanisme.....</b>	<b>8</b>
I.3.1. Gaz émis.....	8
I.3.2. Emissions de soufre dans la troposphère.....	9
I.3.3. Emissions de soufre dans la stratosphère.....	9
I.3.4. Impact radiatif.....	10
I.3.5. Les indices volcaniques.....	11
<b>I.4. L'archive glaciaire.....</b>	<b>13</b>
<b>I.5. Les isotopes stables.....</b>	<b>15</b>
I.5.1. Quelques définitions.....	15
I.5.2. Notation delta.....	15
I.5.2.1. L'oxygène.....	16
I.5.2.2. Le soufre.....	16
I.5.3. Fractionnements dépendants de la masse (FDM).....	16
I.5.3.1. Processus d'équilibre.....	17
I.5.3.2. Processus cinétique.....	18
I.5.3.3. Isotopes de l'oxygène et du soufre.....	19
I.5.4. Fractionnements indépendants de la masse (FIM).....	20
I.5.4.1. Historique.....	20
I.5.4.2. Notation.....	22

1.5.4.3. L'oxygène.....	22
1.5.4.4. Le soufre.....	24
<b>I.6. Enoncé du projet.....</b>	<b>27</b>
<b>I.7. Références bibliographiques.....</b>	<b>29</b>

## **CHAPITRE II - MÉTHODES EXPÉRIMENTALES**

<b>2.1. Introduction.....</b>	<b>35</b>
<b>2.2. Choix du site d'échantillonnage.....</b>	<b>36</b>
<b>2.3. Echantillons volcaniques.....</b>	<b>38</b>
2.3.1. Agung et Pinatubo.....	38
2.3.1.1. Echantillonnage.....	39
2.3.1.2. Filtration des échantillons.....	40
2.3.2. Signaux volcaniques des 1000 dernières années.....	40
2.3.2.1. Conductivité.....	40
2.3.2.2. Décontamination des carottes de glace.....	42
<b>2.4. Chromatographie ionique : mesure des concentrations ioniques.....</b>	<b>43</b>
2.4.1. Mesure des anions.....	44
2.4.2. Mesure des cations.....	45
<b>2.5. Pré-concentration des échantillons.....</b>	<b>45</b>
2.5.1. Méthodes existantes.....	45
2.5.2. Méthode utilisée au L.G.G.E. ....	46
<b>2.6. Préparation des échantillons destinés à l'analyse des isotopes de l'oxygène.....</b>	<b>48</b>
2.6.1. Conversion de $H_2SO_4$ en $Ag_2SO_4$ .....	48
2.6.1.1. Utilisation d'une membrane échangeuse d'ions.....	48
2.6.1.2. Méthode $Ag_2O$ .....	49
2.6.2. Pyrolyse de $Ag_2SO_4$ .....	50
<b>2.7. Préparation des échantillons destinés à l'analyse des isotopes du soufre.....</b>	<b>52</b>
2.7.1. Réactions chimiques.....	53
2.7.1.1. Conversion de $H_2SO_4$ en $Ag_2S$ .....	53
2.7.1.2. Filtration de $Ag_2S$ .....	54
2.7.1.3. Charge de l'échantillon.....	54
2.7.1.4. Extraction et purification.....	55
<b>2.8. Spectrométrie de masse.....</b>	<b>56</b>
2.8.1. Principe.....	56
2.8.2. Modes d'injection.....	57
2.8.3. Echelles de références.....	58

2.8.3.1. L'oxygène.....	58
2.8.3.2. Le soufre.....	58
2.8.4. Détermination des incertitudes – mesures de standards.....	58
2.8.4.1. Isotopes de l'oxygène.....	58
2.8.4.2. Isotopes du soufre.....	60
<b>2.9. Références bibliographiques.....</b>	<b>62</b>

### **CHAPITRE III – ÉVOLUTION TEMPORELLE DES ANOMALIES ISOTOPIQUES DE L'OXYGÈNE ET DU SOUFRE DANS LES SULFATES VOLCANIQUES DE L'AGUNG ET DU PINATUBO**

<b>3.1. Introduction.....</b>	<b>65</b>
<b>3.2. Description des éruptions volcaniques de l'Agung et du Pinatubo.....</b>	<b>66</b>
3.2.1. L'Agung.....	66
3.2.2. Le Pinatubo.....	67
<b>3.3. Profil d'ions sulfate.....</b>	<b>69</b>
<b>3.4. Evolution temporelle de l'anomalie isotopique du soufre.....</b>	<b>70</b>
<b>3.5. Evolution temporelle de l'anomalie isotopique de l'oxygène.....</b>	<b>85</b>
3.5.1. Résultats.....	85
3.5.1.1. Composition isotopique du bruit de fond.....	86
3.5.1.2. Composition isotopique du sulfate volcanique.....	88
3.5.2. Interprétation des résultats – Discussion.....	90
3.5.2.1. Droites $\delta^{17}\text{O}$ en fonction de $\delta^{18}\text{O}$ .....	90
3.5.2.2. Droites $\Delta^{17}\text{O}$ en fonction de $\delta^{18}\text{O}$ .....	91
3.5.2.3. Variation temporelle de $\Delta^{17}\text{O}$ .....	94
3.5.3. Oscillation quasi-biennale (QBO).....	98
<b>3.6. Conclusion du chapitre.....</b>	<b>99</b>
3.6.1. Isotopes du soufre.....	99
3.6.2. Isotopes de l'oxygène.....	100
<b>III.7. Références bibliographiques.....</b>	<b>101</b>

### **CHAPITRE IV – ÉTUDE DES ANOMALIES ISOTOPIQUES DE L'OXYGÈNE ET DU SOUFRE DANS 12 ÉRUPTIONS VOLCANIQUES MAJEURES DES DERNIERS 1000 ANS**

<b>4.1. Introduction.....</b>	<b>105</b>
<b>4.2. Description des éruptions volcaniques.....</b>	<b>106</b>
4.2.1. Éruptions volcaniques du dernier millénaire.....	106
4.2.2. Identification des éruptions volcaniques par conductivité.....	109

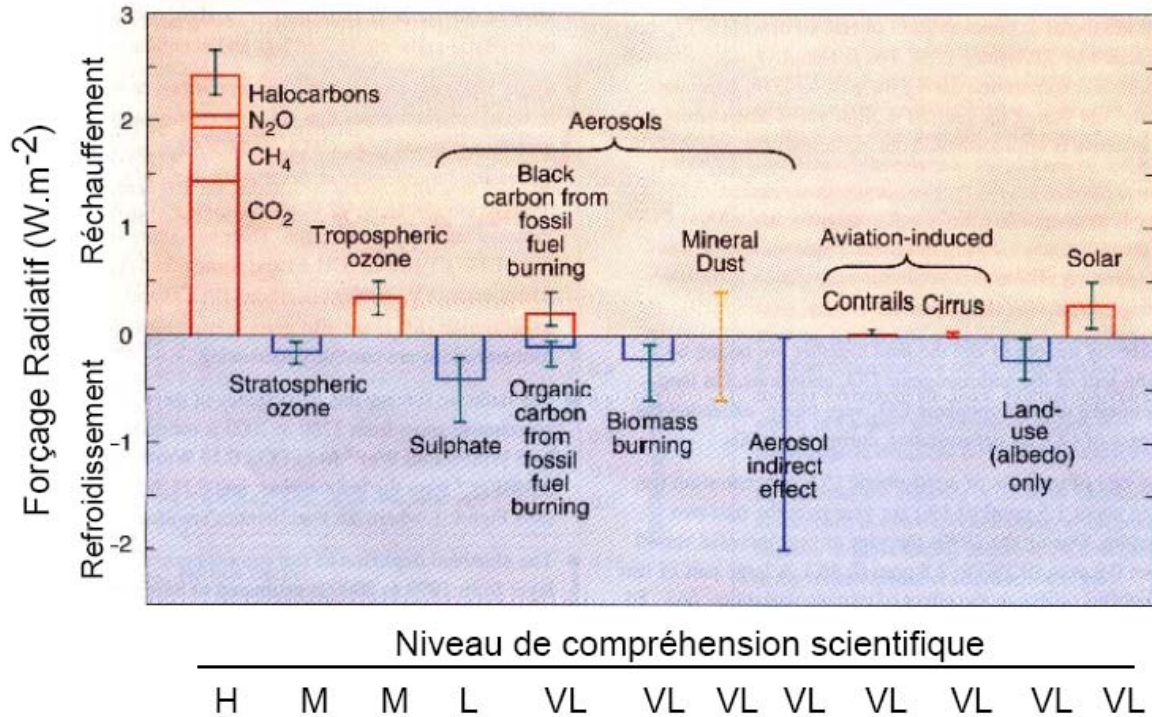
4.2.2.1. <i>Dénomination des éruptions</i> .....	111
4.2.2.2. <i>Le bruit de fond</i> .....	111
4.2.3. <i>Volcanisme bipolaire</i> .....	112
<b>4.3. Résultats – Correction des mesures isotopiques</b> .....	<b>113</b>
4.3.1. <i>Isotopes du soufre</i> .....	113
4.3.2. <i>Isotopes de l’oxygène</i> .....	116
<b>4.4. Interprétation des résultats – Discussion</b> .....	<b>119</b>
4.4.1. <i>Informations glaciologiques</i> .....	119
4.4.1.1. <i>Nature stratosphérique des éruptions</i> .....	119
4.4.1.2. <i>Comparaison entre Pôle Sud et Dôme C</i> .....	123
4.4.1.3. <i>Limites de l’utilisation des anomalies isotopiques</i> .....	125
4.4.1.4. <i>Relation anomalie isotopique – quantité de sulfate déposé</i> .....	126
4.4.2. <i>Comparaison avec l’évolution temporelle de l’Agung et du Pinatubo</i> .....	131
4.4.2.1. <i>Isotopes de l’oxygène</i> .....	132
4.4.2.2. <i>Isotopes du soufre</i> .....	135
4.4.3. <i>Comparaison avec les expériences de photolyses de SO<sub>2</sub> à différentes longueurs d’ondes</i> ..	138
IV.4.3.1. <i>Rôle des aérosols</i> .....	140
IV.4.3.2. <i>Apport de nos mesures à l’archéen</i> .....	141
<b>4.5. Conclusion du chapitre</b> .....	<b>145</b>
<b>4.6. Références bibliographiques</b> .....	<b>147</b>
 <b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</b> .....	 <b>151</b>
<b>ANNEXE A</b> .....	<b>155</b>
<b>ANNEXE B</b> .....	<b>159</b>

# *Chapitre I*

## *Introduction : cycle du soufre, volcanisme, isotopes stables*

### **1.1. Introduction générale**

Le volcanisme est l'une des manifestations les plus impressionnantes de l'activité terrestre. Les éruptions volcaniques stratosphériques ont la capacité de changer les propriétés radiatives de l'atmosphère en injectant des quantités importantes de dioxyde soufre oxydé ensuite en acide sulfurique. Les aérosols constitués d'acide sulfurique réfléchissent les rayonnements solaires et modifient l'albédo de la Terre et cela pendant plusieurs années. Il en résulte un refroidissement de la troposphère. Les éruptions volcaniques de l'Agung (mars 1963), du El Chichòn (mars-avril 1982) et du Pinatubo (juin 1991) ont permis de mieux comprendre la relation climat – forçage radiatif – atmosphère, surtout grâce à l'éruption du Pinatubo qui a bénéficié du développement des observations satellitaires. Mais ces événements ne sont pas représentatifs du volcanisme passé, et la relation volcanisme – climat reste toujours mal établie malgré quelques avancées dans sa compréhension. A l'heure où l'Homme modifie son environnement notamment par l'augmentation des émissions de gaz à effet de serre depuis l'ère industrielle, il est toujours difficile de prévoir quelles en seront les conséquences. Seule une connaissance approfondie du climat passé permettra de mieux appréhender le climat futur. Aujourd'hui encore, le volcanisme reste un paramètre difficile à inclure dans les études de modèles, le rôle du sulfate et des aérosols dans l'atmosphère est encore relativement méconnu (fig. 1.1.) et les attentes sont grandes.



**Fig. 1.1.** Forçages radiatifs globaux moyens dus à divers agents actifs de 1750 A.D. à nos jours, et niveaux de connaissance associés (H : Haut, M : Moyen, L : Faible, VL : Très Faible).  
Source [IPCC, 2001]

Nous proposons de tester une nouvelle approche qui consiste à utiliser les anomalies isotopiques de l'oxygène et du soufre dans le sulfate volcanique préservé dans les archives glaciaires d'Antarctique. Cette thèse s'est déroulée au Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, en collaboration avec le « Laboratory of Stable Isotopes » dirigé par Mark Thiemens de l'Université de Californie à San Diego.

Au cours de ce chapitre, nous décrirons brièvement le cycle biogéochimique du soufre, puis nous rappellerons les effets du volcanisme sur l'atmosphère. Ensuite, après avoir donné quelques informations sur les archives glaciaires, et les isotopes stables, nous énoncerons le sujet de cette thèse.

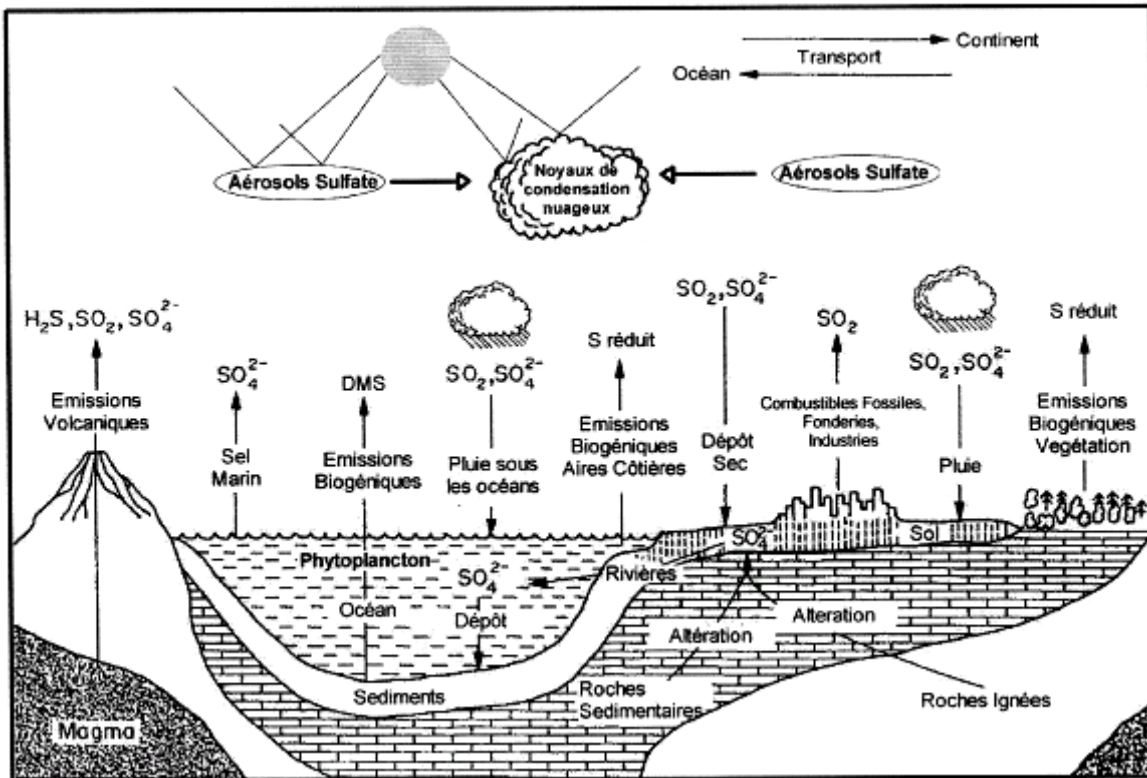
## 1.2. Cycle biogéochimique du soufre

Les réservoirs de soufre sont principalement l'hydrosphère, la biosphère, l'atmosphère et la lithosphère. Nous nous intéresserons ici, uniquement aux émissions de soufre dans l'atmosphère. Elles peuvent être océaniques ou continentales, naturelles ou anthropiques. Les émissions naturelles sont constituées par le sulfate de sel de mer et les sources biogéniques tandis que les émissions continentales sont majoritairement d'origine volcanique ou

anthropique.

Les principaux gaz soufrés émis sont l'hydrure de soufre ( $\text{H}_2\text{S}$ ), le sulfure de diméthyle ( $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ ), le sulfure de carbonyle ( $\text{OCS}$ ), et le dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ). Toutes ces molécules soufrées tendent à être oxydées en acide sulfurique qui est la molécule la plus stable de toutes celles qui co-existent dans l'atmosphère où le soufre possède le degré d'oxydation le plus élevé (+VI). Seules les réactions d'oxydation de  $\text{SO}_2$  seront détaillées ultérieurement dans le paragraphe 1.5.

Le cycle du soufre est illustré dans la fig. 1.2.



**Fig. 1.2.** Le cycle biogéochimique du soufre. (CULLIS and HIRSCHLER, 1980) cité dans (FERRON, 2004)

### 1.2.1. Le soufre dans la troposphère

#### 1.2.1.1. Emissions océaniques

##### ▪ **Le soufre biogénique**

La principale source de soufre océanique est biogénique, il s'agit du sulfure de diméthyle (que nous appellerons par la suite DMS qui est l'abréviation en anglais de dimethylsulfide). Le sulfate marin est réduit par des organismes marins tels que le



phytoplancton, pour donner la molécule de diméthylsulfonopropionate (DMSP) qui est elle-même dégradée en DMS (ANDREA, 1990). Le DMS a un temps de vie très court dans l'eau de mer et seules les quantités produites près de la surface de l'eau sont susceptibles d'être émises vers l'atmosphère ((BATES et al., 1994; LISS et al., 1997) cités dans (PATRIS, 1999)). Les concentrations de DMS se situent entre 80 et  $100 \times 10^{-12} \text{ g.g}^{-1}$  dans la couche limite au-dessus du niveau de la mer, elles peuvent atteindre  $1 \times 10^{-9} \text{ g.g}^{-1}$  près des côtes par exemple (SEINFELD and PANDIS, 1998). Les concentrations de DMS sont variables et dépendent de l'état de la surface de l'eau ainsi que des conditions météorologiques (PATRIS, 1999) mais elles diminuent avec l'élévation au dessus de la surface de l'eau (SEINFELD and PANDIS, 1998). Le DMS est ensuite oxydé par le radical hydroxyle (OH) ou le radical nitrate ( $\text{NO}_3$ ) en diverses espèces chimiques telles que le diméthyle sulfoxyde (DSMO) ou l'acide méthanesulfonique (MSA) ainsi que le dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ) dans l'atmosphère marine (ANDREA and CRUTZEN, 1997). L'oxydation du DMS est l'unique source de MSA dans l'atmosphère.

#### ▪ Le sulfate de sel de mer

Les aérosols de sel de mer sont formés par le pétillage de la surface de la mer sous l'action du vent. Les bulles d'air formées par les vents, éclatent lorsqu'elles atteignent la surface de l'eau et libèrent des embruns marins qui contiennent des molécules de sulfate (WARNECK, 2000). La teneur en sulfate du sel de mer est fixe et égale au produit de la concentration des ions  $\text{Na}^+$  par le facteur 0,25 (WARNECK, 2000). Le sel de mer est la première source océanique de soufre, devançant de loin les émissions anthropiques et le DMS. Cependant cette fraction de sulfate de sel de mer est contenue dans des particules de grande taille qui sédimentent rapidement, et n'a qu'une influence mineure sur les propriétés physico-chimiques de l'atmosphère.

#### 1.2.1.2. Emissions continentales

Les quatre principales sources de dioxyde de soufre et/ou de sulfate dans l'atmosphère sont l'activité humaine, les éruptions volcaniques, les feux de biomasse et les apports terrigènes.

#### ▪ Les poussières terrigènes

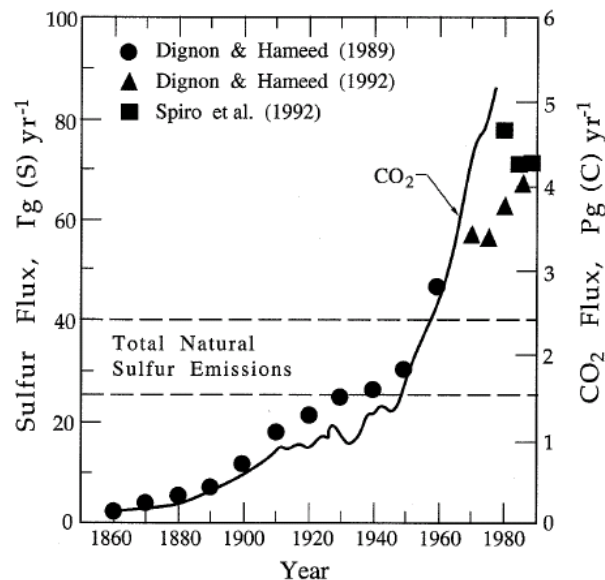
Tout comme le sulfate de sel de mer, les apports atmosphériques dus à l'érosion éolienne des sols sont conséquents mais pour des raisons identiques n'ont que peu d'influence sur le cycle biogéochimique du soufre atmosphérique.

### ▪ Le soufre volcanique

Les émissions naturelles de  $\text{SO}_2$  par le volcanisme, bien que non dominantes en terme de masse, revêtent en revanche une grande importance pour le fonctionnement du système atmosphérique. Cette source naturelle injecte également du soufre sous forme de sulfure d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{S}$ ) mais ces quantités sont très inférieures à celles du dioxyde de soufre. Les émissions volcaniques de  $\text{SO}_2$  concernent à la fois la troposphère et la stratosphère, la quantité de  $\text{SO}_2$  atteignant la stratosphère étant d'autant plus importante que l'éruption est puissante.

### ▪ Le soufre anthropique

Depuis la révolution industrielle, les émissions de soufre d'origine anthropique ont considérablement augmenté mais ont tendance à diminuer depuis la fin des années 80 du fait de la désulfuration des produits pétroliers. La combustion des énergies fossiles (pétrole, gaz naturel, charbon) provoque l'augmentation des quantités de  $\text{SO}_2$  anthropique dans l'atmosphère qui représente aujourd'hui approximativement 60 à 70% des émissions de soufre totales (BATES et al., 1992; RODHE, 1999). Les concentrations les plus élevées se situent dans les zones industrialisées (Amérique du Nord, Europe, Asie du sud-est) (CHIN et al., 1996).

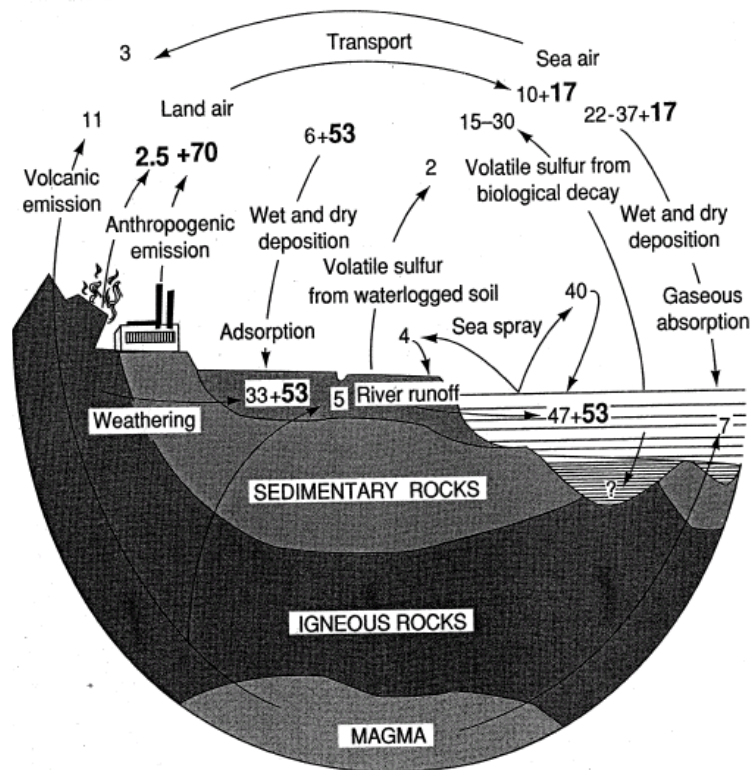


**Fig. 1.3.** Emissions de  $\text{SO}_2$  et  $\text{CO}_2$  depuis 1860 ((DIGNON and HAMEED, 1989; SPIRO et al., 1992) cités dans (SEINFELD and PANDIS, 1998))

### ▪ Les feux de biomasse

Les feux de biomasse contribuent également aux émissions de  $\text{SO}_2$  dans l'atmosphère mais dans de faibles proportions.

L'ensemble du cycle soufre et les principaux transferts de masse entre les réservoirs sont représentés dans la figure 1.4.



**Figure 1.4.** Sources, puits de transport de soufre dans l'atmosphère (Tg-S par an) (GRAEDEL and CRUTZEN, 1993)

## 1.2.2. Le soufre dans la stratosphère

### 1.2.2.1. Sulfure de carbonyle (OCS)

Le sulfure de carbonyle est un gaz soufré relativement stable et peu réactif dans la troposphère. Il est émis dans la troposphère mais son temps de vie de 7 ans environ (SEINFELD and PANDIS, 1998), est suffisant pour qu'il puisse atteindre la stratosphère.

Les sources de OCS sont l'oxydation du disulfure de carbone ( $\text{CS}_2$ ), les sources océaniques ou les feux de biomasse. La quantité totale de OCS dans l'atmosphère est estimée à  $5,2 \times 10^{12}$  g (= Tg) dont 4,63 Tg dans la troposphère et 0,57 Tg dans la stratosphère. OCS alimente la couche d'aérosols d'acide sulfurique de la stratosphère (la couche de Junge, cf. paragraphe

1.2.2.3.). En effet, dans une atmosphère non perturbée par une éruption volcanique, la photolyse de OCS est responsable de la formation de SO<sub>2</sub> dans la stratosphère lequel s'oxyde par la suite en acide sulfurique. Compte tenu de sa faible tension de vapeur, l'acide sulfurique condense rapidement dans des gouttelettes maintenant en permanence une couche d'aérosols dans la stratosphère (CHIN and DAVIS, 1995; SEINFELD and PANDIS, 1998). Chin et Davis [1995] ont estimé que les puits de OCS dans la stratosphère sont dus à 71% à sa photolyse, à 22% par réaction avec les atomes d'oxygène et à 7% par réaction avec les radicaux OH.

#### 1.2.2.2. Dioxyde de soufre SO<sub>2</sub>

Seules les éruptions volcaniques majeures peuvent injecter des quantités importantes de dioxyde de soufre dans la stratosphère. Ces événements sont sporadiques mais les quantités de SO<sub>2</sub> émises peuvent atteindre plusieurs dizaines de Tg (10<sup>12</sup> g). L'oxydation de SO<sub>2</sub> par les radicaux OH de la stratosphère conduit à la formation d'un « voile » d'acide sulfurique. L'apport de SO<sub>2</sub> depuis les basses couches de l'atmosphère des régions tropicales où naissent d'importants systèmes convectifs venant transpercer la tropopause, est aussi régulièrement mentionné comme source de SO<sub>2</sub> stratosphérique. Cependant la quantification de cette source reste incertaine.

#### 1.2.2.3. Couche de Junge

Une couche d'aérosols, composée en grande partie par de l'acide sulfurique, se situe dans la stratosphère entre 15 et 25 d'altitude avec un maximum de concentration à 20 km. Cette couche d'aérosols fut nommée couche de Junge en hommage à celui qui l'a mise en évidence (JUNGE, 1963; JUNGE et al., 1961). Junge et al. [1963] émirent l'hypothèse que les aérosols dont la taille était inférieure à 0,1µm étaient d'origine troposphérique, ceux dont la taille est supérieure à 1µm étaient d'origine extraterrestre (JUNGE et al., 1961), et les aérosols dont la taille était comprise entre 0,1 et 1µm étaient probablement formés à partir de l'oxydation de SO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>S dans la stratosphère. Cependant en période non perturbée par des éruptions volcaniques, H<sub>2</sub>S et SO<sub>2</sub> sont rapidement oxydés dans la troposphère. En raison de sa faible réactivité dans la troposphère, la molécule de sulfure de carbone (OCS) fut proposée par (CRUTZEN, 1976) comme source majeure des aérosols constitués de sulfate dans la stratosphère. Le dioxyde de soufre des éruptions stratosphériques et les injections de ce gaz par la tropopause tropicale (cf. paragraphe précédent) viennent également alimenter cette

couche d'aérosols. Les particules constituant la couche de Junge peuvent favoriser la formation de nuages stratosphériques polaires (TOLBERT, 1994). Ces nuages stratosphériques polaires favorisent les réactions en phase hétérogène qui engendrent l'activation d'espèces chimiques nitrées ou chlorées responsables de la destruction de l'ozone stratosphérique.

### **1.3. Le volcanisme**

#### **1.3.1. Gaz émis**

Suite à une éruption volcanique, de grandes quantités de gaz sont injectées dans l'atmosphère, notamment de l'eau, du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), du dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ), du sulfure d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{S}$ ) et de l'acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$ ). L'eau est le gaz prédominant qui contribue de 50 à 90% au volume de gaz injectés dans l'atmosphère après l'éruption, le  $\text{CO}_2$  quant à lui représente 50% du volume. L'eau et le  $\text{CO}_2$  étant abondamment présents dans l'atmosphère, les émissions volcaniques n'en perturbent pas le bilan (GRANIER et al., 2004).

Les deux principaux gaz soufrés sont le dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ) et le sulfure d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Le dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ) représente 1 à 25 % du volume de gaz injecté tandis que le sulfure d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{S}$ ) représente 1 à 10% du volume total injecté.  $\text{H}_2\text{S}$  est oxydé en  $\text{SO}_2$  en deux jours approximativement (SEINFELD and PANDIS, 1998).

$\text{HCl}$  est le seul gaz halogéné émis dans des quantités non négligeables mais il est hautement soluble dans l'eau, et par conséquent très rapidement lessivé dans la troposphère.

Des cendres et tephres sont également injectés dans l'atmosphère, mais ces composés sédimentent très rapidement dans la troposphère en quelques jours ou quelques semaines en fonction de la force de l'éruption. Le tableau 1.1 résume les principaux gaz et quantités émis mais ces estimations sont extrêmement variables en fonction de la nature du magma et des caractéristiques de l'éruption.

**Tableau 1.1.** Composition et quantités des gaz émis par les volcans. Source (GRANIER et al., 2004)

Gaz émis	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	COS	CS <sub>2</sub>	HCl	HBr	HF
%/vol	50-90	1-40	1-25	1-10	10 <sup>-4</sup> -10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-4</sup> -10 <sup>-2</sup>	1-10	?	< 10 <sup>-3</sup>
Tg/an	?	75	1,5-50	1-2.8	0,006-0.1	0,007-0,096	0,4-11	0,008-0,1	0,06-6

### 1.3.2. Emissions de soufre dans la troposphère

La quantité totale de soufre volcanique troposphérique est estimée de 0.75Tg (KELLOG et al., 1972) à 25 Tg (LAMBERT et al., 1988) par an. La contribution du dégazage permanent des volcans par rapport aux émissions de soufre volcanique dans la troposphère, est toujours en discussion : les nombres varient de 1% (ANDRES and KASGNOC, 1998) à 95% (BERRESHEIM and JAESCHKE, 1983). Cette incertitude est due au manque de données, de mesures et de volcans non répertoriés.

H<sub>2</sub>S est oxydé en SO<sub>2</sub> en 2 jours environ dans la troposphère (SEINFELD and PANDIS, 1998). SO<sub>2</sub> dans l'atmosphère est lui-même oxydé en sulfate en phase hétérogène dans les gouttelettes d'eau principalement par l'ozone et le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) et en phase gaz par le radical OH. Le sulfate étant très soluble dans l'eau, il est éliminé de la troposphère en moins d'une semaine par dépôts sec et humide mais ce temps peut être plus long si l'atmosphère est plus sèche comme la haute troposphère.

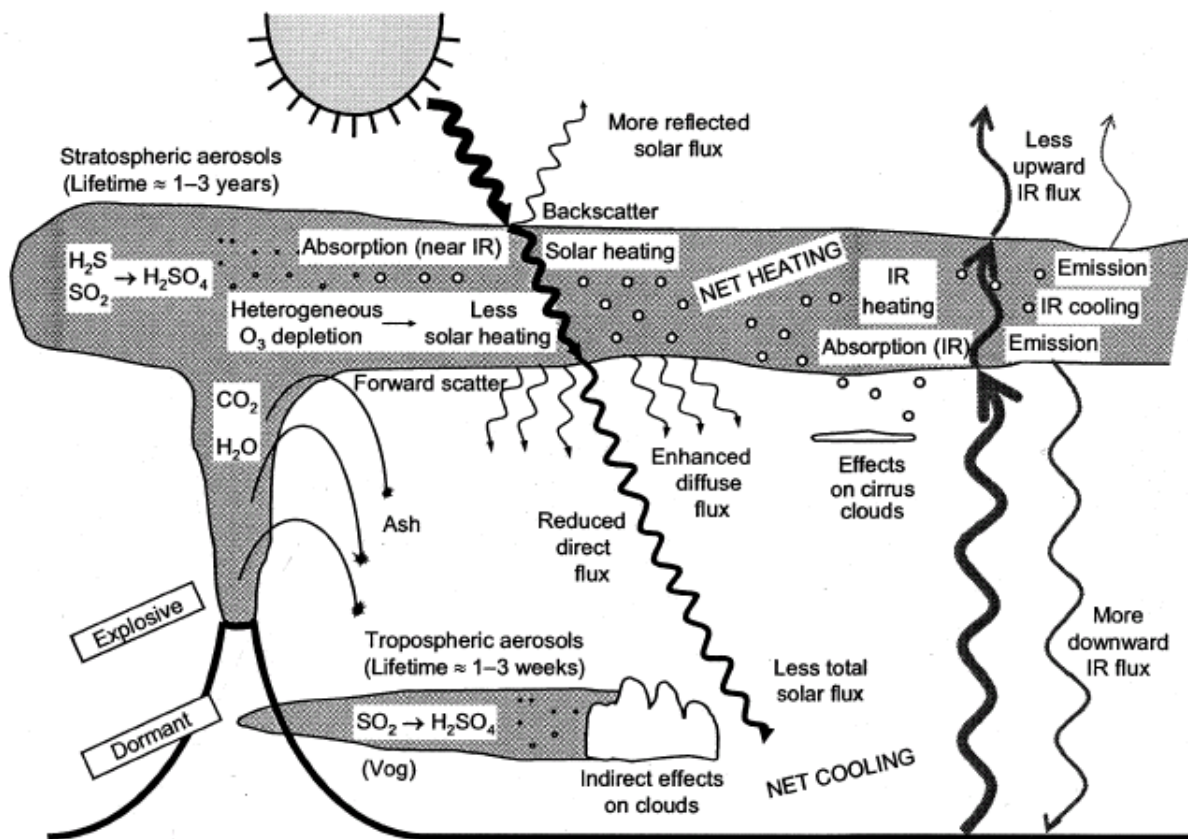
### 1.3.3. Emissions de soufre dans la stratosphère

Les injections de soufre dans la stratosphère par le volcanisme sont sporadiques et imprévisibles et sont dues à des éruptions volcaniques explosives de type plinien mais plus rarement au dégazage permanent de volcans non-éruptifs comme on le suppose dans le cas de l'éruption du Laki en 1783 en Islande (GRAF et al., 1998).

$\text{H}_2\text{S}$  a un temps de vie dans la stratosphère de 3 jours avant d'être oxydé en  $\text{SO}_2$  (MC KEEN et al., 1984). Une molécule d'eau est produite par molécule de  $\text{H}_2\text{S}$  oxydée, ce qui peut être une source importante d'eau dans la stratosphère.  $\text{SO}_2$  est oxydé en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en approximativement 35 jours dans la stratosphère (BLUTH et al., 1992). La modélisation d'une injection de 200Mt de  $\text{SO}_2$  dans la stratosphère a montré que les concentrations d'eau pouvaient fortement chuter car 3 molécules d'eau sont nécessaires pour convertir  $\text{SO}_2$  en sulfate. Il en résulte également une réduction de la concentration des radicaux OH (BEKKI, 1995; BEKKI et al., 1996; SAVARINO et al., 2003).

Le temps de résidence du sulfate dans la stratosphère est de quelques années. Les nouvelles particules sont formées par nucléation homogène de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et de la vapeur d'eau.

#### 1.3.4. Impact radiatif



**Fig. 1.5.** Effets d'une éruption volcanique explosive sur le système atmosphérique (ROBOCK, 2000)

Les éruptions stratosphériques modifient fortement les propriétés optiques de l'atmosphère conduisant à un forçage radiatif significatif. En effet, l'oxydation du dioxyde de

soufre en acide sulfurique provoque la formation de nouveaux aérosols. Ces aérosols peuvent persister dans la stratosphère pendant plusieurs années, en fonction de la quantité de SO<sub>2</sub> émise. L'impact radiatif des éruptions stratosphériques est complexe car plusieurs processus se produisent.

Une partie du rayonnement solaire est réfléchi par le nuage d'aérosols, et renvoyé vers l'espace réduisant la quantité d'énergie solaire reçue à la surface de la Terre en augmentant son albédo. Il en résulte une diminution du rayonnement direct (éclairage énergétique solaire contenu dans l'angle solide limité au disque solaire et parvenant sur une surface perpendiculaire à l'axe de cet angle solide) dans la troposphère qui engendre une diminution de la température au sol.

Alors que la troposphère voit sa température diminuer, la stratosphère subit au contraire un réchauffement, au sommet du nuage d'aérosols par absorption des radiations solaires dans le proche infra-rouge et dans la basse stratosphère par absorption des radiations émises par la surface de la Terre et la troposphère (ROBOCK, 2000).

#### 1.3.5. Les indices volcaniques

Il existe plusieurs indices qui permettent de classer les éruptions, le but étant de refléter au mieux la force de l'éruption. Si plusieurs d'échelles de classification existent, c'est parce qu'aucune ne peut prétendre prendre en compte tous les paramètres liés à une éruption volcanique tels que la quantité de SO<sub>2</sub> émise, la nature stratosphérique ou troposphérique de celle-ci...

Ces indices ne prennent pas en compte les mêmes paramètres ou ne les classent pas dans le même ordre de priorité créant parfois des incohérences entre les différents systèmes de classement.

Différents systèmes indiciaires ont été créés pour évaluer l'impact climatique des éruptions volcaniques. Il est important de noter que les signaux préservés dans les archives glaciaires renseignent sur le changement climatique engendré par l'éruption et non pas sur le volcanisme (GRANIER et al., 2004). Le forçage radiatif causé par une éruption volcanique est plus directement lié à la quantité de soufre émise dans la stratosphère qu'à l'explosivité de l'éruption. Aucun indice référentiel ne peut représenter les deux paramètres à un même niveau de priorité.



Quelques systèmes indiciels sont brièvement décrits :

- **Dust Veil Index (DVI)** créé par Lamb ((LAMB, 1970; LAMB, 1977; LAMB, 1983) cités dans (ROBOCK, 2000)). Cet indice, basé sur des rapports historiques d'éruptions volcaniques, se rapporte aux phénomènes optiques, aux mesures de radiation (pour la période après 1883), aux relevés de température et aux estimations de volume de matière éjectées.
- **Volcanic Explosivity Index (VEI)** (NEWHALL and SELF, 1982). Le VEI est basé uniquement sur des données géomorphologiques et non pas atmosphériques, cet indice ne peut donc pas être utilisé pour estimer la hauteur de la colonne éruptive par exemple. L'injection stratosphérique est le dernier des 11 critères qui définissent le VEI. Dans cette classification une éruption d'indice 3 considère une injection de SO<sub>2</sub> dans la stratosphère comme étant possible, évidente pour un indice 4 et significative pour un indice 5. Mais ce système indiciel n'est pas toujours fiable, à titre d'exemple, l'éruption du Mount Saint Helens (46°N) en 1980 s'est vue attribuer un indice VEI de 5 sur une échelle de 8, alors qu'il y a eu peu d'intrusions stratosphériques et aucun impact climatique (ROBOCK, 1981) suite à une explosion latérale de sa caldeira.
- **Volcanic SO<sub>2</sub> index (VSI)** (SCHNELTZLER et al., 1997). Le VSI est basé sur le VEI et 15 ans d'observations satellitaires d'éruptions volcaniques. Ces auteurs ont distingué les volcans localisés sur des zones de subduction et les autres mais sans tenir compte du dégazage permanent des volcans. Cette notation souffre d'une incertitude importante.
- **Ice core volcanic index (IVI)** a été créé par Robock et Free (1995). Il est basé sur les enregistrements volcaniques de 8 carottes de glace de l'hémisphère Nord et 6 dans l'hémisphère Sud (ROBOCK and FREE, 1995) et couvre la période de l'an 1850 à nos jours. Cet indice a ensuite été étendue jusqu'à l'an 435 mais le nombre de carottes de glace analysées était inférieur à la première étude (ROBOCK and FREE, 1996). Lorsque l'on utilise les archives glaciaires pour créer un système référentiel, plusieurs problèmes peuvent se poser tels que des sources de sulfate autres que volcaniques, des éruptions volcaniques locales, une circulation atmosphérique variable, les fluctuations dans les dépôts, soufflage des couches de neige par le vent... De plus, les éruptions

volcaniques de faible amplitude qui se produisent à de hautes latitudes peuvent engendrer des signaux plus importants que des éruptions plus importantes mais qui sont distantes des sites de forages. L'attribution des indices n'est donc pas toujours évidente. Le IVI reflète mal le forçage climatique des éruptions volcaniques qui se sont produites après l'an 1200 dans l'hémisphère Nord et l'an 1850 dans l'hémisphère Sud (ROBOCK, 2000). Le IVI est bien corrélé au VEI mais moins au DVI.

- **Volcanic Aerosol Index (VAI)** est un nouvel indice de carottes de glace introduit par (ROBERTSON et al., 2001) qui tient compte des observations historiques, des données glaciologiques et satellitaires afin d'estimer au mieux les profondeurs optiques de l'atmosphère des derniers 500 ans.

#### **1.4. L'archive glaciaire**

La longue durée de vie des aérosols volcaniques stratosphériques permet leur transport sur de longues distances. Ils sédimentent sur toute la surface de la Terre laissant des dépôts dans la neige du Groenland ou d'Antarctique par exemple. L'accumulation des couches de neige chaque année fournit un enregistrement précieux du volcanisme passé. Les premiers horizons volcaniques préservés dans la glace du Groenland furent découverts par (HAMMER, 1977). Depuis l'étude des signaux volcaniques dans la glace n'a cessé d'évoluer, notamment grâce à la chromatographie ionique qui permet de mesurer les concentrations de sulfate. Cette technique est devenue extrêmement performante abaissant toujours plus les limites de détection, qui sont, à présent, de l'ordre du  $\text{ng.g}^{-1}$ . Aujourd'hui, l'analyse des concentrations de sulfate dans les carottes de glace forées au Groenland ou en Antarctique dans des projets internationaux est systématique. Plusieurs articles majeurs référencent les signaux volcaniques préservés en Antarctique tels que (CASTELLANO et al., 2004; COLE-DAI et al., 2000; DELMAS et al., 1992; LANGWAY et al., 1995; LEGRAND and DELMAS, 1987) pour n'en citer que quelques uns.

L'intérêt de mesurer les concentrations de sulfate aux deux pôles ou en Antarctique par exemple, mais sur différents sites, est de collecter des informations sur le transport du nuage volcanique et idéalement d'utiliser ces repères pour la datation dans le but ultime de corréler les différents sites de forages entre-eux. L'identification des éruptions volcaniques représente également un travail important mais plus les signaux sont anciens, plus la tâche est

difficile.

Les concentrations de sulfate permettent également d'estimer la quantité de dioxyde de soufre dans l'atmosphère pour tenter de connaître l'impact climatique de l'éruption (CLAUSEN and HAMMER, 1988; ZIELINSKI, 1995).

L'Antarctique est un continent idéal pour l'étude des signaux volcaniques car il est largement protégé des émissions de soufre d'origine anthropique contrairement au Groenland. Seules les sources naturelles de soufre sont visibles en Antarctique. Malheureusement la mesure des concentrations de sulfate dans les archives glaciaires présente également de nombreux inconvénients, les incertitudes sont grandes pour les raisons suivantes :

- **Effets post-dépôt**

Certaines couches de neige peuvent être emportées sous l'effet du vent. Ce phénomène est problématique sur des sites à faibles taux d'accumulation tels que Dôme C où 10 cm de neige se déposent approximativement chaque année. Le sulfate peut être perdue et/ou redistribué plus loin créant des hétérogénéités sur un même site.

- **Relation concentration de sulfate / impact climatique**

Le problème majeur dans la mesure des concentrations de sulfate dans la neige est qu'elles ne représentent pas toujours la force de l'éruption. En effet, si une éruption de faible amplitude se produit à de hautes latitudes proches de l'Antarctique, les concentrations mesurées seront élevées, pourtant l'éruption n'aura pas eu d'impact climatique. A l'inverse, une éruption de forte amplitude peut se produire dans la région équatoriale et les concentrations ne reflèteront pas la force de l'éruption.

- **Mesure dans la neige ou glace**

Les concentrations de sulfate sont mesurées dans la glace mais sont-elles représentatives de celles de l'atmosphère ? Le sulfate déposé en Antarctique l'a été par dépôt sec et dépôt humide. Le sulfate déposé par dépôt humide est entraîné par des précipitations tandis que le dépôt sec correspond à un piégeage d'aérosols ou de molécules gazeuses à l'interface air-neige.

▪ **Identification – Datation**

Plus les enregistrements volcaniques sont anciens, plus il est difficile de les identifier et de les dater. Ainsi les facteurs de dilution appliqués au transport longue distance sont plus qu'incertain, augmentant d'autant les incertitudes sur les émissions de la source volcanique.

## **1.5. Les isotopes stables**

### **1.5.1. Quelques définitions**

Les **isotopes** d'un même élément possèdent le même numéro atomique mais un nombre de masse différent, c'est-à-dire qu'ils ont le même nombre de protons mais un nombre de neutrons différents.

Les **isopotologues** sont des entités moléculaires qui ne diffèrent que par leur composition isotopique (exemple : molécule d'ozone  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$  et  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ).

Les **isopotomères** sont des entités moléculaires qui ne diffèrent que par la position d'un isotope lourd (exemple : molécule d'ozone  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  et  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ ).

### **1.5.2. Notation delta**

Les isotopes de l'oxygène et du soufre que nous étudions ici ont de faibles abondances. Les variations des abondances de ces isotopes sont relativement faibles, les mesures des isotopes stables de l'oxygène et du soufre (mais aussi du carbone, de l'hydrogène, de l'azote) se font donc par rapport par à un gaz de travail dont la composition isotopique est connue. La notation delta ( $\delta$ ) est employée pour exprimer la valeur de la composition isotopique de l'échantillon à analyser relativement à une référence.

$$\delta_x = \left( \frac{R_x}{R_{\text{référence}}} - 1 \right) \quad \text{Eq. 1.1.}$$

$R_x$  représente le rapport atomique de l'isotope le moins abondant sur l'isotope le plus abondant d'un élément, qui peut être  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ ,  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ... En fonction de l'élément analysé  $\delta_x$  devient  $\delta^{18}\text{O}$  ou  $\delta^{34}\text{S}$ . Les variations étant particulièrement faibles, les deltas sont le plus souvent exprimés en pour mille (‰) et multipliés par un facteur 1000. Les

fractionnements isotopiques que nous mesurons sont faibles, aussi pour la suite, nous multiplierons les valeurs  $\delta$  par 1000.

#### 1.5.2.1. L'oxygène

L'oxygène possède trois isotopes stables. Les abondances moyennes des isotopes de l'oxygène sont égales à 99,76%, 0,004% et 0,2% pour  $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$  et  $^{18}\text{O}$ , respectivement (CRISS, 1999). Ces trois isotopes permettent de définir deux grandeurs  $\delta^{17}\text{O}$  et  $\delta^{18}\text{O}$ .

$$\delta^x\text{O} = 1000 \left( \frac{R^x\text{O}_{\text{éch}}}{R^x\text{O}_{\text{réf}}} - 1 \right) \quad \text{Eq. 1.2.}$$

avec  $R^x\text{O} = {}^x\text{O} / {}^{16}\text{O}$  et  $x = 17$  ou  $18$ .

#### 1.5.2.2. Le soufre

Le soufre possède quatre isotopes stables. Les abondances des isotopes stables du soufre sont égales à 95,02%, 0,75%, 4,21% et 0,02% pour  $^{32}\text{S}$ ,  $^{33}\text{S}$ ,  $^{34}\text{S}$  et  $^{36}\text{S}$ , respectivement (CRISS, 1999). Trois grandeurs  $\delta^{33}\text{S}$ ,  $\delta^{34}\text{S}$  et  $\delta^{36}\text{S}$  peuvent être définies.

$$\delta^x\text{S} = 1000 \left( \frac{R^x\text{S}_{\text{éch}}}{R^x\text{S}_{\text{réf}}} - 1 \right) \quad \text{Eq. 1.3.}$$

avec  $R^x\text{S} = {}^x\text{S} / {}^{32}\text{S}$  et  $x = 33$  ou  $34$ .

### 1.5.3. Fractionnements dépendants de la masse (FDM)

Les fractionnements dépendants de la masse sont produits lors de processus cinétiques unidirectionnels ou de processus d'équilibres. Dans les systèmes contenant au minimum trois d'isotopes stables, permettant ainsi la comparaison d'au moins deux rapports isotopique du même élément, ils se traduisent par une corrélation, quasi linéaire et très robuste entre les différents rapports isotopiques, qui comme nous le verrons résulte directement des différences relatives des masses des isotopes.

### 1.5.3.1. *Processus d'équilibre*

Les effets isotopiques à l'équilibre résultent d'échanges isotopiques entre deux molécules contenant le même isotope.

Prenons l'exemple d'une réaction d'échange isotopique entre deux molécules a et b, X étant l'isotope (tel que l'oxygène ou le soufre) et les nombres 1 et 2 représentent les isotopes léger et lourd, respectivement :



La constante d'équilibre de cette réaction s'écrit,

$$K = \frac{Q[aX_2]Q[bX_1]}{Q[aX_1]Q[bX_2]} \quad \text{Eq. 1.4.}$$

Q étant la fonction partition énergétique des espèces. Cette fonction représente les états énergétiques d'une molécule incluant donc les énergies de translation, de vibration, de rotation, électronique et le spin nucléaire.

$$K = \frac{f[aX]}{f[bX]} \quad \text{Eq. 1.5.}$$

où f(aX) et f(bX) sont les parties quantiques des rapports de la fonction de partition des isotopologues des composés aX et bX. BIGELEISEN [1955] et UREY [1947] ont démontré que pour des isotopologues, la fonction de partition énergétique était dominée par le terme vibrationnel avec f s'exprimant suivant l'équation 1.6. (BIGELEISEN, 1955; UREY, 1947) :

$$f = 1 + \frac{1}{24} \left( \frac{h}{k_b T} \right)^2 \sum_j (\nu_{1,j}^2 - \nu_{2,j}^2) \quad \text{Eq. 1.6.}$$

$\nu_{n,j}$  est la fréquence de vibration du n<sup>ième</sup> isotope, T est la température, h est la constante de Planck,  $k_b$  est la constante de Boltzmann, et la somme dépend des états vibrationnels. Cette relation permet d'évaluer la constante d'équilibre à différentes températures sur la seule base de la connaissance des modes vibrationnels fondamentaux des molécules et de leurs isotopologues. Plus la température augmente, plus les effets quantiques sont faibles.

Suite à une série d'équations, décrites dans l'article de (YOUNG et al., 2002), il est possible d'exprimer le facteur de fractionnement ( $\alpha$ ) qui est une fonction de la constante d'équilibre :

$$K = \alpha^{a-b} = \frac{\left(\frac{X_2}{X_1}\right)_a}{\left(\frac{X_2}{X_1}\right)_b} \quad \text{Eq. 1.7.}$$

$X_1$  et  $X_2$  étant deux isotopes d'un même élément, donc  $X_1/X_2 = R_x$  (défini plus haut). Il en résulte

$$K = \alpha^{a-b} = \frac{R_a}{R_b} \quad \text{Eq. 1.8.}$$

Les valeurs  $\delta$  (‰) et le facteur de fractionnement peuvent être exprimé de la façon suivante (HOEFS, 1997) :

$$\delta_a - \delta_b = \Delta_{a-b} \approx 1000 \ln \alpha_{a-b} \quad \text{Eq. 1.9.}$$

Pour un processus en équilibre, et un système à trois isotopes tels que  $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$  et  $^{18}\text{O}$  (MATSUHISA et al., 1978) :

$$\frac{\ln \alpha_{^{17}/^{16}}}{\ln \alpha_{^{18}/^{16}}} = \frac{\left(\frac{1}{m_{^{16}}} - \frac{1}{m_{^{17}}}\right)}{\left(\frac{1}{m_{^{16}}} - \frac{1}{m_{^{18}}}\right)} = 0,529 \quad \text{Eq. 1.10.}$$

**Un processus à l'équilibre fait intervenir les masses des isotopes.**

#### 1.5.3.2. *Processus cinétique*

La constante cinétique isotopique nommée KIE (pour Kinetic Isotope Effect) fait référence à des différences de dissociation d'énergie de molécules composées de différents isotopes. Par exemple, l'étape limitante d'une réaction chimique peut être la rupture d'une liaison entre deux atomes. Dans la plupart des cas, une liaison chimique dans une molécule contenant un isotope léger est souvent plus facile à rompre qu'une liaison chimique impliquant un isotope lourd (CRISS, 1999).

Considérons la réaction :



La constante KIE est égale à :

$$KIE = \frac{k_{L a}}{k_{H a}} \quad \text{Eq. 1.11.}$$

$k_{LA}$  et  $k_{HA}$  sont les vitesses de réaction impliquant une molécule possédant l'isotope léger ou lourd, respectivement.

Si  $k_{LA} > k_{HA}$  alors il s'agit d'un effet cinétique normal où le produit de réaction C sera appauvri en isotopes lourds.

Si  $k_{LA} < k_{HA}$  alors il s'agit d'un effet cinétique inverse où le produit de réaction C sera enrichi en isotopes lourds.

Nous ne reprendrons pas ici les calculs du paragraphe précédent mais dans le cas d'un processus cinétique, et pour les trois isotopes de l'oxygène (YOUNG et al., 2002) :

$$\frac{\ln \alpha_{17/16}}{\ln \alpha_{18/16}} = \frac{\left( \ln \frac{M_{16}}{M_{17}} \right)}{\left( \ln \frac{M_{16}}{M_{18}} \right)} = 0,507 \quad \text{Eq. 1.12.}$$

où **M peut représenter les masse atomique, moléculaire ou réduite des isotopologues selon le processus en jeu.** Dans cette équation,  $M_{16}$ ,  $M_{17}$  et  $M_{18}$  représentent les masses moléculaires de  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ ,  $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$  et  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ , respectivement.

### 1.5.3.3. Isotopes de l'oxygène et du soufre

Quels que soient les fractionnements isotopiques d'ordre cinétique ou d'équilibre, ces processus font intervenir en dernier lieu, la masse des isotopologues comme paramètre ultime de différenciation. Les valeurs des coefficients utilisés dans les formules des constantes de fractionnement dépendent tous de la masse générant une très forte relation de proportionnalité entre les rapports isotopiques que les processus soient d'ordre cinétique ou d'équilibre. Dans le cas de l'oxygène, ce facteur peut varier entre 0,507 et 0,529. La mesure des rapports isotopiques secondaires ( $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$  ou  $^{33}\text{S}/^{34}\text{S}$ ) a souvent été négligée par le passé en raison de cette forte corrélation, n'incitant pas à leur mesure.



### ▪ Oxygène

L'oxygène qui possède trois isotopes stables ( $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$  et  $^{18}\text{O}$ ), subit un fractionnement isotopique  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  égal au double du fractionnement  $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ . En utilisant la notation conventionnelle  $\delta$ , le FDM pour l'oxygène peut être décrit par la relation :

$$\delta^{17}\text{O} = 1000 * [(1 + \delta^{18}\text{O}/1000)^{0.512} - 1] \quad \text{Eq. 1.13.}$$

### ▪ Soufre

Les relations reliant les isotopes du soufre sont semblables à celle impliquant les isotopes de l'oxygène. Le soufre possédant 4 isotopes stables, deux formules peuvent être déduites :

$$\delta^{33}\text{S} = 1000 * [(1 + \delta^{34}\text{S}/1000)^{0.515} - 1] \quad \text{Eq. 1.14.}$$

$$\delta^{36}\text{S} = 1000 * [(1 + \delta^{34}\text{S}/1000)^{1.91} - 1] \quad \text{Eq. 1.15.}$$

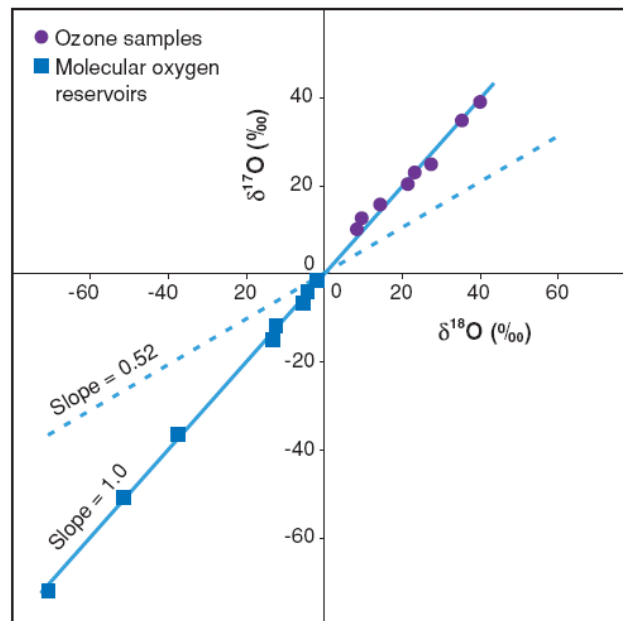
## 1.5.4. Fractionnements indépendants de la masse (FIM)

### 1.5.4.1. *Historique*

(HULSTON and THODE, 1965b) furent les premiers à proposer l'analyse systématique des différents isotopes d'un élément pour différencier les propriétés nucléaires des processus purement chimiques. Ils suggérèrent que puisque les processus chimiques ou physiques produisent uniquement des fractionnements dépendants de la masse, toute déviation de cette propriété serait l'empreinte d'un processus nucléaire. Hulston et Thode [1965] ont mesuré les abondances des 4 isotopes du soufre dans des météorites ferriques et ont détecté des enrichissements en  $^{33}\text{S}$  et  $^{36}\text{S}$  qui ne suivaient pas un fractionnement dépendant de la masse. Ils ont interprété ces résultats par des rayonnements cosmiques de haute énergie qui ont interagi avec le métal pendant des milliards d'années d'exposition. Huit ans plus tard, (CLAYTON et al., 1973) mesuraient les trois isotopes de l'oxygène de la météorite Allende et constataient que les valeurs  $\delta^{17}\text{O} \approx \delta^{18}\text{O}$  au lieu de la relation attendue  $\delta^{17}\text{O} = 0,512 \delta^{18}\text{O}$ . Sur la base des recherches de Hulston et Thode [1965], Clayton et al. [1973] proposèrent un processus nucléaire plutôt que chimique. Clayton et al. [1973] émirent deux hypothèses, la première était la suppression de l'isotope  $^{16}\text{O}$ , la deuxième hypothèse est que la fraction  $^{16}\text{O}$  était restée fixe alors celles de  $^{17}\text{O}$  et  $^{18}\text{O}$  étaient modifiées de manière équivalente.

Seules des météorites avaient été mesurées et un processus nucléaire était évoqué pour expliquer ces fractionnements si singuliers. Ce n'est que 10 ans après les travaux Clayton et

al. [1973] que (THIEMENS and HEIDENREICH, 1983) montrèrent qu'un processus chimique pouvait être à l'origine des fractionnements indépendants de la masse et ne requérait pas de processus nucléaire. La production d'ozone à partir de dioxygène soumis à une décharge électrique conduit à des fractionnements indépendants de la masse où  $\delta^{17}\text{O} \approx \delta^{18}\text{O}$  (fig. 1.6.). La pente obtenue était alors identique à celle trouvée à partir de la météorite Allende. Le mécanisme proposé par (THIEMENS and HEIDENREICH, 1983) pour expliquer le fractionnement indépendant de la masse était le « self-shielding », c'est-à-dire la propension de la molécule comportant les isotopes les plus abondants à préférentiellement subir un processus de photodissociation, générant une hétérogénéité isotopique au sein d'un nuage moléculaire. La découverte des fractionnements indépendants de la masse, a par la suite ouvert un vaste champ d'investigation allant de la compréhension de l'origine du système solaire à l'oxygénation de l'atmosphère lors de l'ère Précambrienne, ainsi que les réactions chimiques qui régissent l'atmosphère actuelle, que ce soit au niveau de la troposphère, stratosphère ou de la mésosphère.



**Fig. 1.6.** Production d'ozone à partir de dioxygène soumis à une décharge électrique (droite en trait plein) et droite dépendante de la masse (droite en pointillés)  $\delta^{17}\text{O}$  en fonction de  $\delta^{18}\text{O}$  (THIEMENS and HEIDENREICH, 1983)

Les applications des fractionnements indépendants de la masse, également appelés anomalies isotopiques, sont nombreuses mais nous nous intéresserons principalement aux sulfates tout en rappelant quelques applications diverses. Le lecteur pourra se référer au travail synthétique de (THIEMENS, 1999) et (THIEMENS, 2006).

#### 1.5.4.2. Notation

Les fractionnements indépendants de la masse qui caractérisent une déviation par rapport aux relations dépendantes de la masse sont quantifiés et représentés par une nouvelle terminologie notée  $\Delta$  :

▪ **Oxygène**

$$\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - 1000 * [(1 + \delta^{18}\text{O} / 1000)^{0.512} - 1] \quad \text{Eq. 1.16.}$$

▪ **Soufre**

$$\Delta^{33}\text{S} = \delta^{33}\text{S} - 1000 * [(1 + \delta^{34}\text{S} / 1000)^{0.515} - 1] \quad \text{Eq. 1.17.}$$

$$\Delta^{36}\text{S} = \delta^{36}\text{S} - 1000 * [(1 + \delta^{34}\text{S} / 1000)^{1.91} - 1] \quad \text{Eq. 1.18.}$$

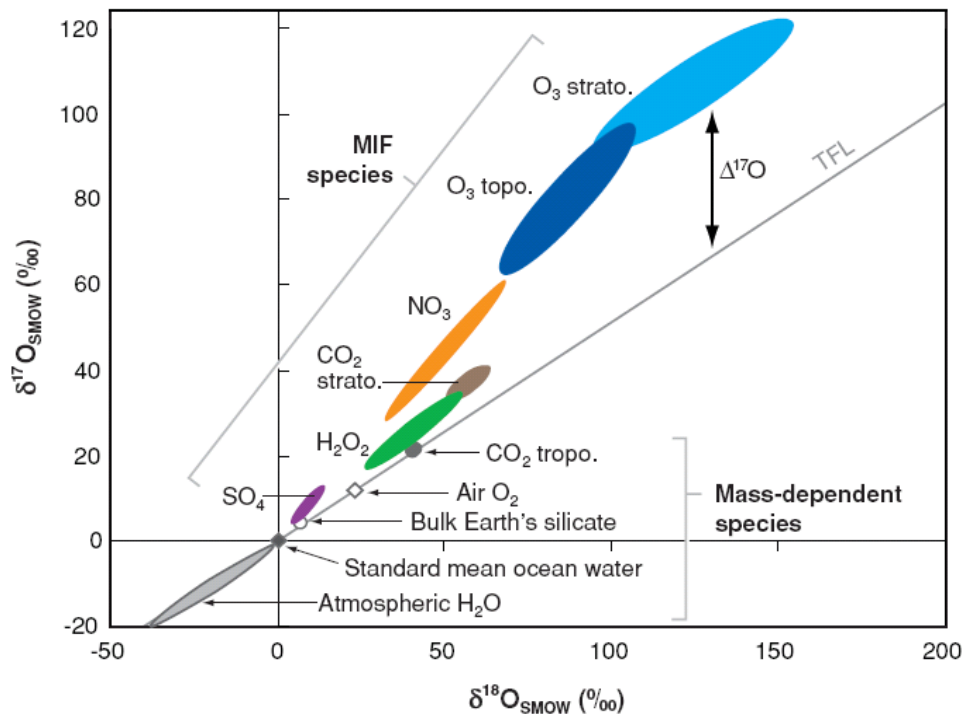
#### 1.5.4.3. L'oxygène

❖ **Origine de l'anomalie isotopique de l'ozone**

L'hypothèse du « self-shielding » (THIEMENS and HEIDENREICH, 1983) comme source de l'anomalie isotopique de l'oxygène dans la molécule d'ozone a été abandonnée. En effet, une étude théorique de cinétique a montré que l'échange isotopique de l'oxygène atomique avec l'oxygène moléculaire (ou dioxygène) dans l'étape de dissociation de  $\text{O}_2$  était plus rapide que la formation de la molécule d'ozone annulant toute anomalie isotopique (NAVON and WASSERBURG, 1985). Le « self-shielding » ne pouvait donc pas expliquer l'anomalie isotopique de la molécule d'ozone créée en laboratoire. (HEIDENREICH and THIEMENS, 1986) suggérèrent alors le rôle de la symétrie de la molécule d'ozone. En effet, l'ozone  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$  a une symétrie  $\text{C}_{2v}$  tandis que la molécule  $^{17}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$  a une symétrie  $\text{C}_s$ . L'asymétrie de la molécule  $^{17}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$  lui confère un nombre d'états rotationnels plus important que la molécule  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ . Le temps de vie de la molécule d'ozone excitée ( $\text{O}_3^*$ ) formée par la collision de l'oxygène atomique et moléculaire, est plus long pour la forme  $^{17}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$  par rapport à la molécule  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ . Cet allongement du temps de vie de l'isotopologue  $^{17}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$  lui permet d'être stabilisée plutôt que d'être dissociée pour former à nouveau les produits de départ. (MAUERSBERGER et al., 1999) ont mené des études de cinétiques réactionnelles conduisant à la formation d'une molécule d'ozone. Ils ont montré que la collision entre un atome léger de l'oxygène ( $^{16}\text{O}$ ) avec une molécule de dioxygène contenant des isotopes lourds ( $^{34}\text{O}_2$  ou  $^{36}\text{O}_2$ ) était 25% et 50%, respectivement, plus élevée que la collision d'un atome lourd d'oxygène avec une molécule contenant les isotopes légers. Des études de modèles ont été menées pour tester différentes hypothèses telles que le point

d'énergie zéro (JANSSEN et al., 2001). Nous ne pouvons pas résumer en quelques lignes les 20 années de recherches intensives qui tentent d'expliquer les fractionnements indépendants de la masse découverts en 1983, ce paragraphe fait référence à la « théorie de la symétrie » qui est l'une des explications les plus satisfaisantes même si elle reste insuffisante. Le lecteur pourra se référer aux articles synthétiques de (THIEMENS, 1999) et (THIEMENS, 2006) pour de plus amples détails.

Les espèces possédant une anomalie isotopique de l'oxygène sont répertoriées dans la figure 1.7. :



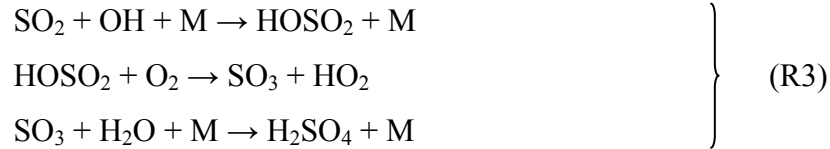
**Fig. 1.7.** Composition isotopique de molécules présentes dans l'atmosphère. La droite nommée TFL représente le fractionnement dépendant de la masse (THIEMENS, 2006).

La molécule d'ozone dans la troposphère ou la stratosphère possède l'anomalie isotopique de l'oxygène la plus élevée de toutes les molécules porteuses d'un fractionnement indépendant de la masse. Le nitrate est l'espèce chimique oxydée qui possède l'anomalie isotopique la plus élevée, la valeur  $\Delta^{17}\text{O}$  de sulfate, quant à elle, est plus faible.

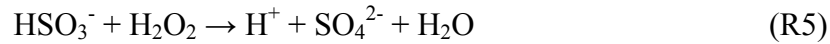
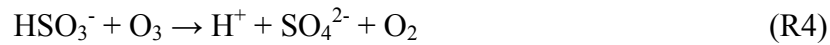
### ❖ L'anomalie isotopique de l'oxygène dans le sulfate

Le dioxyde de soufre peut être oxydé en sulfate en phase homogène gazeuse par les radicaux OH ou en phase hétérogène aqueuse par l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène. Les réactions sont représentées ci-dessous :

Stratosphère et troposphère (réaction en phase gazeuse)



Troposphère uniquement (réactions en phase aqueuse)



L'anomalie isotopique de l'oxygène dans le sulfate a été observée pour la première fois par (LEE et al., 2001) et (LEE and THIEMENS, 2001) dans des aérosols et des échantillons d'eau de pluie collectés sur la côte et un site de haute altitude en Californie. Des expériences de laboratoire d'oxydation du S (IV) (SAVARINO et al., 2000) ont montré que le FIM avait pour origine une oxydation du S(IV) en phase aqueuse par O<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, alors que toutes les autres sources de sulfate telles que l'oxydation de SO<sub>2</sub> par les radicaux OH de la troposphère, les sels de mer ou le sulfate terrestre suivaient un FDM (LEE et al., 2002).

La réaction (R3) ne peut pas transférer d'anomalie isotopique dans la troposphère à cause d'échanges isotopiques entre les radicaux OH et l'eau, ce qui n'est pas le cas dans la stratosphère où les concentrations d'eau sont extrêmement faibles.

Le sulfate issu de l'oxydation de SO<sub>2</sub> via les réactions (R3), (R4) et (R5) possède une anomalie isotopique à la fois dans la troposphère et la stratosphère. Ce point sera discuté en détail dans le chapitre 3.

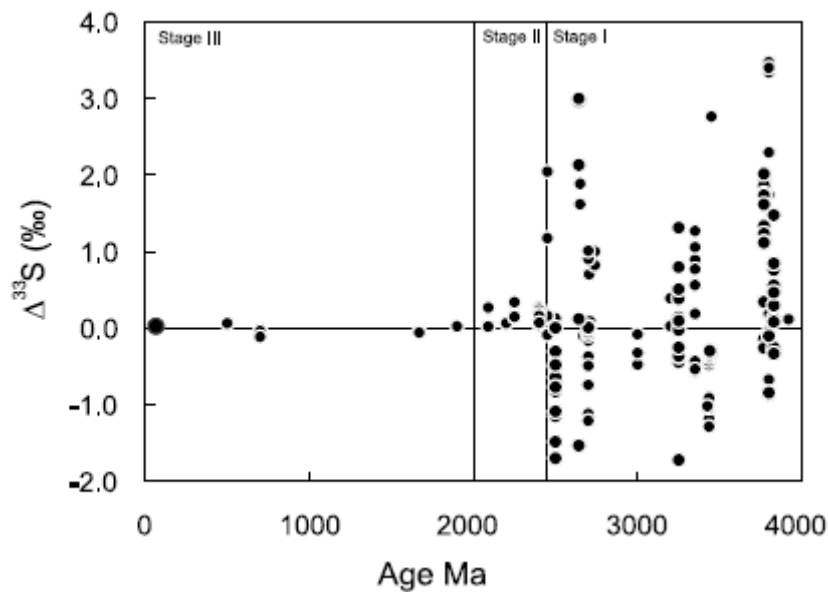
#### 1.5.4.4. Le soufre

### ❖ Origine de l'anomalie isotopique du soufre

Suite aux travaux de (HULSTON and THODE, 1965a; HULSTON and THODE, 1965b) qui mirent en évidence des enrichissements en isotopes lourds du soufre dans des météorites, (FARQUHAR et al., 2000b) trouvèrent également des anomalies isotopiques en soufre dans des météorites martiennes mais nous ne discuterons dans ce paragraphe que de fractionnements

indépendants de masse retrouvés dans les matériaux terrestres.

L'anomalie isotopique du soufre a été mesurée dans les roches archéennes âgées de plus de 2 Ga (FARQUHAR et al., 2000a; FARQUHAR and WING, 2003) puis elle disparaît dans les roches plus récentes suggérant un changement radical dans le cycle du soufre (fig. 1.8.). (FARQUHAR et al., 2000a) ont émis l'hypothèse que la disparition de l'anomalie isotopique était liée à l'oxygénation de l'atmosphère. L'augmentation des concentrations d'oxygène dans l'atmosphère et la formation de la couche d'ozone bloquant les rayonnements UV et par conséquent les réactions photochimiques sur les molécules soufrées ont été proposés pour expliquer le changement brutal du cycle du soufre dans l'archéen (FARQUHAR et al., 2000a; FARQUHAR and WING, 2003). Des études de modèle ont montré que les quantités de dioxygène devaient être  $< 10^{-5}$  Present Atmospheric Level (PAL) ou  $10^{-2}$  PAL, pour créer les fractionnements indépendants de la masse de la période plus ancienne que 2,45 Ga, à partir de réactions photochimiques de  $\text{SO}_2$  dans l'ultra-violet (FARQUHAR et al., 2001; PAVLOV and KASTING, 2002).



**Fig.1.8.**  $\Delta^{33}\text{S}$  en fonction de l'âge mesurées dans des roches

Une dépendance de l'anomalie isotopique du soufre aux longueurs d'onde, a été envisagée (FARQUHAR et al., 2000a) et des expériences de laboratoire de photolyse du dioxyde de soufre menées à différentes longueurs d'onde sont venues confirmer cette hypothèse (FARQUHAR et al., 2001). L'anomalie isotopique du soufre est engendrée par des longueurs d'onde inférieures à 310 nm. D'autres réactions photochimiques sont à l'origine de fractionnements indépendants de la masse des isotopes du soufre tels que les photolyses de  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CS}_2$  et  $\text{S}_2\text{F}_{10}$

(BAINS-SAHOTA and THIEMENS, 1989; FARQUHAR et al., 2000b; ZMOLEK et al., 1999). Les concentrations de ces gaz dans l'atmosphère actuelle sont très faibles par rapport à celles de SO<sub>2</sub>, elles ne peuvent donc pas être une source de fractionnements indépendants de la masse significatifs.

#### ❖ **Anomalie isotopique du soufre dans le sulfate**

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, le sulfate est formé à partir de l'oxydation de SO<sub>2</sub> par les radicaux OH en phase homogène gazeuse et par O<sub>3</sub> ou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en phase aqueuse hétérogène dans la troposphère et par oxydation de SO<sub>2</sub> par les radicaux OH dans la stratosphère. Dans l'atmosphère actuelle, les longueurs d'onde inférieures à 310 nm sont disponibles dans la stratosphère. Le dioxyde de soufre présent dans la stratosphère peut être photolysé à des longueurs d'ondes inférieures à 310 nm et donc posséder une anomalie isotopique du soufre : le sulfate issu de l'oxydation de SO<sub>2</sub> portera donc également une anomalie isotopique du soufre.

L'analyse d'aérosols collectés près de La Jolla (Sud de la Californie) a montré que certains échantillons de sulfate possédaient une anomalie isotopique du soufre (ROMERO and THIEMENS, 2003). Ces résultats ont permis de mettre en évidence des intrusions de sulfate de la stratosphère dans la troposphère. Comme nous l'avons vu dans la description du cycle du soufre, seules de grandes quantités de SO<sub>2</sub> émis par des éruptions volcaniques de type pliniennes peuvent atteindre la stratosphère. Le sulfate issu de ces éruptions peut donc potentiellement porter une anomalie isotopique du soufre. Cette hypothèse a été vérifiée par (SAVARINO et al., 2003). Trois signaux volcaniques préservés dans la neige de Pôle Sud en Antarctique ont été étudiés. Deux signaux volcaniques d'origine stratosphérique (le Pinatubo (juin 1991) et l'événement 1259 UE (la situation géographique du volcan est inconnue mais il est entré en éruption en 1259)) possèdent une anomalie isotopique tandis que le sulfate d'une éruption troposphérique (Cerro Hudson (août 1991)) ne possède pas d'anomalie isotopique du soufre. Cette étude a permis de confirmer que seul le sulfate issu d'éruptions de nature stratosphérique pouvait posséder une anomalie isotopique du soufre. Ces résultats seront discutés en détail dans les chapitres 3 et 4.

## 1.6. Enoncé du projet

Le projet de cette thèse s'inscrit dans un contexte où :

- les informations glaciologiques reposent sur la mesure des concentrations de sulfate dans les carottes de glace dont l'interprétation est limitée et ne permet pas de comprendre la relation volcanisme –forçage radiatif – climat. Les concentrations de sulfate ne permettent pas non plus de connaître la nature stratosphérique ou troposphérique d'une éruption et ne peut pas renseigner sur la force de celle-ci et sur son impact climatique.
- il n'existe pas réellement de mesures directes de sulfate provenant de la stratosphère et des incertitudes persistent notamment sur la couche de Junge par exemple.
- il n'existe aucune mesure de l'anomalie isotopique de l'oxygène des radicaux OH dans la stratosphère qui est l'oxydant du dioxyde de soufre, sa valeur est uniquement estimée par des études de modèle.
- excepté les anomalies isotopiques du soufre mesurées dans les roches archéennes, peu de mesures ont été faites sur des matériaux plus récents et notamment le sulfate volcanique.

Les anomalies isotopiques du soufre et de l'oxygène peuvent apporter des informations importantes.

- L'anomalie isotopique de l'oxygène renseigne sur les voies d'oxydation du dioxyde de soufre dans la troposphère et la stratosphère.
- L'anomalie isotopique du soufre, formée par des réactions de photolyses de SO<sub>2</sub> à des longueurs d'onde inférieures à 310 nm, renseigne sur la nature stratosphérique d'une éruption volcanique.

L'objectif de ce travail est d'étudier le sulfate volcanique préservé dans la neige et la glace d'Antarctique pour apporter de nouvelles informations glaciologiques visant à mieux comprendre la relation volcanisme – impact climatique, ainsi que de discriminer les éruptions stratosphériques et troposphériques grâce à l'anomalie isotopique du soufre. Cette étude approfondie des anomalies isotopiques de l'oxygène et du soufre pourra également apporter des informations mécanistiques permettant de mieux comprendre leur formation dans l'atmosphère actuelle. Nous verrons également quelles informations l'anomalie isotopique du soufre mesurée dans le sulfate volcanique peut apporter à l'ère archéenne. Nous testerons les champs d'utilisation ainsi que les limites de ces nouveaux traceurs.



▪ Dans un premier temps, nous avons étudié les deux éruptions volcaniques les plus importantes de 50 dernières années : l'Agung (mars 1963) et le Pinatubo (juin 1991). Ces éruptions volcaniques sont relativement récentes et donc facilement accessibles dans la neige de Dôme C, notre site d'étude en Antarctique. Nous avons pu procéder à une étude de l'évolution temporelle des anomalies isotopiques du soufre et de l'oxygène. L'étude de l'anomalie isotopique du soufre a fait l'objet de la rédaction d'un article accepté par la revue Science et inséré directement dans le chapitre 3.

▪ Dans un deuxième temps, nous avons étudié les anomalies isotopiques de l'oxygène et du soufre des sulfates de 12 signaux volcaniques du dernier millénaire, préservés dans le névé de Dôme C. Ces éruptions étant plus anciennes que celles du Pinatubo et de l'Agung, nous n'avons pas pu procéder à une étude de l'évolution temporelle à cause de contraintes techniques. Ces 12 signaux volcaniques ont été étudiés dans leur globalité.

## 1.7. Références bibliographiques

- Andrea M. O. (1990) Ocean-atmosphere interactions in the global biogeochemical sulfur cycle. *Marine Chemistry* **30**, 1-29.
- Andrea M. O. and Crutzen P. J. (1997) Atmospheric aerosols: biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry. *Science* **276**, 1052-1058.
- Andres R. J. and Kasgnoc A. D. (1998) A time-average inventory of subaerial volcanic sulfur emissions. *Journal of Geophysical Research* **103**, 25251-25261.
- Bains-Sahota S. K. and Thiemens M. H. (1989) A mass-independent sulfur isotope effect in the nonthermal formation of  $S_2F_{10}$ . *J. Chem. Phys.* **90**, 6099-6109.
- Bates T. S., Kiene R. P., Wolfe G. V., Matrai P. A., Chavez F. P., Buck K. R., Blomquist B. W., and Cuhel R. L. (1994) The cycling sulfur in surface seawater of the Northeast Pacific. *Journal of Geophysical Research* **99**(C4), 7835-7843.
- Bates T. S., Lamb B. K., Guenther A., Dignon J., and Stoiber R. E. (1992) Sulfur emissions to the atmosphere from natural sources. *Journal of Atmospheric Chemistry* **14**, 315-337.
- Bekki S. (1995) Oxidation of volcanic  $SO_2$ : a sink for stratospheric OH and  $H_2O$ . *Geophysical Research Letters* **22**(8), 913-916.
- Bekki S., Pyle J. A., Zhong W., Toumi R., Haigh J. D., and Pyle D. M. (1996) The role of microphysical and chemical processes in prolonging the climate forcing of the Toba eruption. *Geophysical Research Letters* **23**(19), 2669-2672.
- Berresheim H. and Jaeschke W. (1983) The contribution of volcanoes to the global atmospheric sulfur budget. *Journal of Geophysical Research* **88**, 3732-3740.
- Bigeleisen J. (1955) Statistical mechanics of isotopic systems with small quantum corrections. I. General considerations and the rule of the geometric mean. *J. Chem. Phys.* **23**, 2264-2267.
- Bluth G. J. S., Doiron S. D., Schnetzler C. C., Krueger A. J., and Walter L. S. (1992) Global tracking of the  $SO_2$  clouds from the June 1991 Mount Pinatubo eruptions. *Geophysical Research Letters* **19**(2), 151-154.
- Castellano E., Becagli S., Jouzel J., Migliori A., Severi M., Steffensen J. P., Traversi R., and Udisti R. (2004) Volcanic eruption frequency over the last 45 ky as recorded in Epica-Dome C ice core (East Antarctica) and its relationship with climatic changes. *Global and Planetary Change* **42**, 195-205.
- Chin M. and Davis D. D. (1995) A reanalysis of carbonyl disulfide as a source of stratospheric background sulfur aerosol. *Journal of Geophysical Research* **100**, 8993-9005.

- Chin M., Jacob D. J., Gardner G. M., Foreman-Fowler M., and Spiro P. A. (1996) A global three-dimensional model of tropospheric sulfate. *Journal of Geophysical Research* **101**(D13), 18667-18690.
- Clausen H. B. and Hammer C. U. (1988) The Laki and Tambora eruptions as revealed in Greenland ice cores from 11 locations. *Annals of Glaciology* **10**, 16-22.
- Clayton R. N., Grossman L., and Mayeda T. K. (1973) A component of primitive nuclear composition in carbonaceous meteorites. *Science* **182**, 485-488.
- Cole-Dai J., Mosley-Thompson E., Wight S. P., and Thompson L. G. (2000) A 4100-year record of explosive volcanism from an East Antarctica ice-core. *Journal of Geophysical Research* **105**(D19), 24431-24441.
- Criss R. E. (1999) *Principles of stable isotope distribution*. Oxford University Press.
- Crutzen P. J. (1976) The possible importance of CSO for the sulfate aerosol layer of the stratosphere. *Geophysical Research Letters* **3**, 73-76.
- Cullis C. F. and Hirschler M. M. (1980) Atmospheric sulphur: natural and man-made sources. *Atmospheric Environment* **14**, 1263-1278.
- Delmas R. J., Kirchner S., Palais J. M., and Petit J. R. (1992) 1000 years of explosive volcanism recorded at the South Pole. *Tellus* **44B**, 335-350.
- Dignon J. and Hameed S. (1989) Global emissions of nitrogen and sulfur oxides from 1860 to 1980. *J. Air Pollut. Contr. Assoc.* **39**(180-186).
- Farquhar J., Bao H., and Thiemens M. H. (2000a) Atmospheric Influence of Earth's Earliest Sulfur Cycle. *Science* **289**, 756-758.
- Farquhar J., Savarino J., Airieau S., and Thiemens M. H. (2001) Observation of wavelength-sensitive mass-independent sulfur isotope effects during SO<sub>2</sub> photolysis: Implications for the early atmosphere. *Journal of Geophysical Research* **106**(E12), 32829-32839.
- Farquhar J., Savarino J., Jackson T. L., and Thiemens M. H. (2000b) Evidence of atmospheric sulphur in the martian regolith from sulphur isotopes in meteorites. *Nature* **404**, 50-52.
- Farquhar J. and Wing B. A. (2003) Multiple sulfur isotopes and the evolution of the atmosphere. *Earth and Planetary Science Letters* **213**, 1-13.
- Ferron F. A. (2004) Isotopie du soufre (<sup>34</sup>S/<sup>32</sup>S) dans l'aérosol d'Australie et les neige et glace des Andes et d'Antarctique - Contribution à la compréhension du cycle du soufre dans l'hémisphère Sud, Université Joseph Fourier - Grenoble I.
- Graedel T. E. and Crutzen P. J. (1993) *Atmospheric change: An Earth system perspective*.

W.H. Freeman and Company.

Graf H.-F., Langmann B., and Feichter J. (1998) The contribution of Earth degassing to the atmospheric sulfur budget. *Chemical Geology* **147**, 131-45.

Granier C., Artaxo P., and Reeves C. E. (2004) *Advances in global change research: Emissions of atmospheric trace compounds*. Kluwer Academic Publishers.

Hammer C. U. (1977) Past volcanism revealed by Greenland Ice Sheet impurities. *Nature* **270**, 482-485.

Heidenreich J. E. and Thiemens M. H. (1986) A non-mass-dependent oxygen isotope effect in the production of ozone from molecular oxygen: The role of molecular symmetry in isotope chemistry. *Journal of Chemical Physics* **84**(4), 2129-2136.

Hoefs J. (1997) *Stable Isotope Geochemistry*. Springer.

Hulston J. R. and Thode H. G. (1965a) Cosmic-Ray-Produced  $S^{36}$  and  $S^{33}$  in the metallic phase of iron meteorites. *Journal of Geophysical Research* **70**(18), 4435-4442.

Hulston J. R. and Thode H. G. (1965b) Variations in the  $S^{33}$ ,  $S^{34}$ , and  $S^{36}$  contents of meteorites and their relation to chemical and nuclear effects. *Journal of Geophysical Research* **70**(14), 3475-3484.

Janssen C., Guenther A., Mauersberger K., and Krankowsky D. (2001) Kinetic origin of the ozone isotope effect: a critical analysis of enrichments and rate coefficients. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 4718-4721.

Junge C. E. (1963) Sulfur in the atmosphere. *Journal of Geophysical Research* **68**, 3975-3976.

Junge C. E., Chagnon C. W., and Manson J. E. (1961) Stratospheric aerosols. *J. Meteorology*, 81-108.

Kellog G. S., Cadle R. D., Allen E. R., Lazrus A. L., and Martell E. A. (1972) The sulfur cycle. *Science* **175**, 587-596.

Lamb H. H. (1970) Volcanic dust in the atmosphere, with a chronology and assessment of its meteorological significance. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **266**, 425-533.

Lamb H. H. (1977) Supplementary volcanic dust veil index assessments. *Clim. Monit.* **6**, 57-67.

Lamb H. H. (1983) Update to the chronology of assessments of the volcanic dust veil index. *Clim. Monit.* **12**.

- Lambert G., Le Cloarec M. F., and Pennisi M. (1988) Volcanic output of SO<sub>2</sub> and trace metals: A new approach. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **52**, 39-42.
- Langway J. C. C., Osada K., Clausen H. B., Hammer C. U., and Shoji H. (1995) A 10-century comparison of prominent bipolar volcanic events in ice cores. *Journal of Geophysical Research* **100**(D8), 16241-16247.
- Lee C. C. W., Savarino J., Cachier H., and Thiemens M. H. (2002) Sulfur (<sup>32</sup>S, <sup>33</sup>S, <sup>34</sup>S, <sup>36</sup>S) and oxygen (<sup>16</sup>O, <sup>17</sup>O, <sup>18</sup>O) isotopic ratios of primary sulfate produced from combustion processes. *Tellus* **2002**(54B), 193-200.
- Lee C. C. W., Savarino J., and Thiemens M. H. (2001) Mass independent oxygen isotopic composition of atmospheric sulfate: origin and implications for the present and past atmosphere of Earth and Mars. *Geophysical Research Letters* **28**(9), 1783-1786.
- Lee C. C. W. and Thiemens M. H. (2001) The  $\delta^{17}\text{O}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  measurements of atmospheric sulfate from a coastal and high alpine region: A mass-independent anomaly. *Journal of Geophysical Research* **106**(15), 17359-17373.
- Legrand M. and Delmas R. J. (1987) A 220-year continuous record of volcanic H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in the Antarctic ice sheet. *Nature* **327**, 671-676.
- Liss P. S., Hatton A. D., Malin G., Nightingale P. D., and Turner S. M. (1997) Marine sulphur emissions. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **352**(159-169).
- Matsuhisa Y., Goldsmith J. R., and Clayton R. N. (1978) Mechanisms of hydrothermal crystallization of quartz at 250 C and 15 kbar. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **42**, 173-182.
- Mauersberger K., Erbacher B., Krankowsky D., Gunther J., and Nickel R. (1999) Ozone Isotope Enrichment: Isotopomer-Specific Rate Coefficients. *Science* **283**, 370-372.
- Mc Keen S., Liu S. C., and Kiang C. S. (1984) On the chemistry of stratospheric SO<sub>2</sub> from volcanic eruptions. *Journal of Geophysical Research* **89**, 4873-4881.
- Navon O. and Wasserburg G. J. (1985) Self-shielding in O<sub>2</sub> - a possible explanation for oxygen isotopic anomalies in meteorites. *Earth and Planetary Science Letters* **73**, 1-16.
- Newhall C. G. and Self S. (1982) The volcanic explosivity index (VEI): An estimate of explosive magnitude for historical volcanism. *Journal of Geophysical Research* **87**, 1231-1238.
- Patris N. (1999) Isotopie du soufre dans les glaces polaires et les aérosols marins, Paris 7 - Denis Diderot.

- Pavlov A. A. and Kasting J. F. (2002) Mass-Independent Fractionation of Sulfur Isotopes in Archean Sediments: Strong Evidence for an Anoxic Archean Atmosphere. *Astrobiology* **2**(1), 27-41.
- Robertson A., Overpeck J., Rind D., Mosley-Thompson E., Zielinski G. A., Lean J., Koch D., Penner J., Tegen I., and Healy R. (2001) Hypothesis climate forcing time series for the last 500 years. *Journal of Geophysical Research* **106**(D14), 14,783-14,803.
- Robock A. (1981) The Mount St. Helens volcanic eruption of 18 May 1980: Minimal climatic effect. *Science* **212**, 1383-1384.
- Robock A. (2000) Volcanic eruptions and climate. *Reviews of Geophysics* **38**(2), 191-219.
- Robock A. and Free M. P. (1995) Ice cores as an index of global volcanism from 1850 to present. *Journal of Geophysical Research* **100**(D6), 11,549-11,567.
- Robock A. and Free M. P. (1996) The volcanic record in ice cores for the past 2000 years, . In *Climatic variations and forcing mechanisms of the last 2000 years* (ed. P. D. Jones, R. S. Bradley, and J. Jouzel), pp. 533-546. Springer-Verlag.
- Rodhe H. (1999) Human impact on the atmospheric sulfur balance. *Tellus* **51A-B**, 110-122.
- Romero A. B. and Thiemens M. H. (2003) Mass-independent sulfur isotopic compositions in present-day sulfate aerosols. *Journal of Geophysical Research* **108**(D16), 4524.
- Savarino J., Lee C. C. W., and Thiemens M. H. (2000) Laboratory oxygen isotopic study of sulfur (IV) oxidation: Origin of the mass-independent oxygen isotopic anomaly in atmospheric sulfates and sulfate mineral deposits on Earth. *Journal of Geophysical Research* **105**(D23), 29079-29088.
- Savarino J., Romero A., Cole-Dai J., Bekki S., and Thiemens M. H. (2003) UV induced mass-independent sulfur isotope fractionation in stratospheric volcanic sulfate. *Geophysical Research Letters* **30**(21).
- Schneltzler C. C., Bluth G. J. S., Krueger A. J., and Walter L. S. (1997) A proposed volcanic sulfur dioxide index (VSI). *Journal of Geophysical Research* **102**, 20087-20091.
- Seinfeld J. H. and Pandis S. N. (1998) *Atmospheric chemistry and physics*. Wiley-Interscience publication.
- Spiro P. A., Jacob D. J., and Logan J. A. (1992) Global inventory of sulfur emissions with 1° x 1° resolution. *Journal of Geophysical Research* **97**, 6023-6036.
- Thiemens M. H. (1999) Mass-Independent Isotope Effects in Planetary Atmospheres and the Early Solar System. *Science* **283**, 341-345.

- Thiemens M. H. (2006) History and Applications of Mass-Independent Isotope Effects. *Annual Review of Earth and Planetary Science Letters* **34**, 217-262.
- Thiemens M. H. and Heidenreich J. E. (1983) The mass-independent fractionation of oxygen: A novel isotope effect and its possible implications. *Science* **219**, 1073-1074.
- Tolbert M. A. (1994) Sulfate aerosols and polar stratospheric cloud formation. *Science* **264**, 527-528.
- Urey H. C. (1947) The thermodynamic properties of isotopic substances. *Journal of Chemical Society*, 562-581.
- Warneck P. (2000) *Chemistry of the natural atmosphere*. Academic Press.
- Young E., Galy A., and Nagahara H. (2002) Kinetic and equilibrium mass-dependent isotope fractionation laws in nature and their geochemical and cosmochemical significance. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **66**(6), 1095-1104.
- Zielinski G. A. (1995) Stratospheric loading and optical depth estimates of explosive volcanism over the last 2100 years derived from the Greenland Ice Sheet Project 2 ice core. *Journal of Geophysical Research* **100**(D10), 20937-20955.
- Zmolek P., Xu X. P., Jackson T. L., Thiemens M. H., and Trogler W. C. (1999) Large mass independent sulfur isotope fractionations during the photopolymerisation of (CS<sub>2</sub>)-<sup>12</sup>C and (CS<sub>2</sub>)-<sup>13</sup>C. *J. Phys. Chem. A* **103**, 2477-2480.

## *Chapitre II*

### *Méthodes expérimentales*

#### **2.1. Introduction**

L'étude des archives glaciaires est particulièrement délicate du fait de la rareté des échantillons qui rend la duplication des mesures presque impossible et du risque de contamination toujours présent, depuis le prélèvement en Antarctique jusqu'à l'analyse en laboratoire.

A ces contraintes, s'ajoutent les limites expérimentales qui nécessitent des quantités suffisantes d'échantillons permettant une analyse en toute confiance. L'étude des horizons volcaniques requiert 3  $\mu$ moles de sulfate pour effectuer des mesures fiables des isotopes du soufre et de l'oxygène. Sur un site Antarctique continental tel que Dôme C, en condition de bruit de fond ( $[\text{sulfate}] \approx 70 \text{ ng.g}^{-1}$ ), environ 1 m de carotte de glace de 10 cm de diamètre, prélevée dans le névé de densité 0,55 est nécessaire pour disposer de ces 3  $\mu$ moles de sulfate. Cet exemple illustre le fait que l'obtention d'une quantité suffisante de sulfate se fait souvent au détriment d'une bonne résolution temporelle.

Cette difficulté a pu être en partie surmontée grâce à l'échantillonnage d'un puits de neige à des profondeurs facilement accessibles et contenant les enregistrements volcaniques de l'Agung (Mars 1963) et du Pinatubo (Juin 1991). Il était alors possible de prélever des quantités de neige suffisantes afin de réaliser plusieurs mesures isotopiques pour chacun de ces événements.

L'étude des éruptions volcaniques plus anciennes s'est faite de façon « traditionnelle » par prélèvement de carottes de glace. Trois forages ont été nécessaires pour atteindre une



quantité suffisante de sulfate permettant l'analyse des signaux volcaniques dans leur globalité. Les moyens techniques mobilisés (carottier) pour réaliser le forage sont plus importants que ceux nécessaires à l'échantillonnage du puits, il était donc impossible de réaliser une infinité de forages pour améliorer la résolution temporelle.

La mesure des isotopes de l'oxygène et du soufre est une longue procédure constituée d'un grand nombre d'étapes successives nécessitant parfois l'utilisation de produits chimiques toxiques.

Le protocole expérimental mis en place pour aboutir aux mesures isotopiques sera exposé après une description de l'échantillonnage.

## **2.2. Choix du site d'échantillonnage**

La base permanente franco-italienne Concordia au Dôme C est située à 75°06'S – 123°21'E sur le haut plateau Antarctique à une altitude de 3233m au dessus du niveau de la mer. La température moyenne annuelle est de -54.5°C et le taux d'accumulation est de 2,5cm d'eau par an (EPICA COMMUNITY MEMBERS, 2004) ce qui représente approximativement 10cm de neige. Le taux d'accumulation à Dôme C est faible par rapport à celui de Pôle Sud (90°S) par exemple, où environ 20 cm de neige se déposent chaque année. Cette caractéristique fait de Dôme C un site idéal pour l'étude d'archives glaciaires anciennes. Un projet de forage européen de grande envergure appelé EPICA (European Project for Ice-Coring in Antarctica) a permis d'atteindre en décembre 2004, une profondeur de 3270,2 m soit 5m au-dessus du socle rocheux. Cette carotte de glace a permis d'accéder pour la première fois dans l'histoire des forages en Antarctique, à un âge estimé à 920 000 ans b2k (before 2 kiloyears ce qui signifie avant l'an 2000, datation EDC 3 beta 4, F. Parrenin, communication personnelle). De nombreuses analyses ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$ , mesures des concentrations des anions et cations) ont été effectuées sur cette carotte de glace et sont une source d'informations précieuses que nous utiliserons lors de notre étude.

De part sa situation géographique, en Antarctique de l'Est, loin des côtes et donc loin des sources océaniques, les concentrations d'ions sulfate sont faibles ( $\approx 70\text{-}80\text{ng.g}^{-1}$ ) (LEGRAND and DELMAS, 1987; LEGRAND et al., 1991; UDISTI et al., 2004) et permettent une observation optimale des éruptions volcaniques qui provoquent une augmentation significative des concentrations de sulfate.



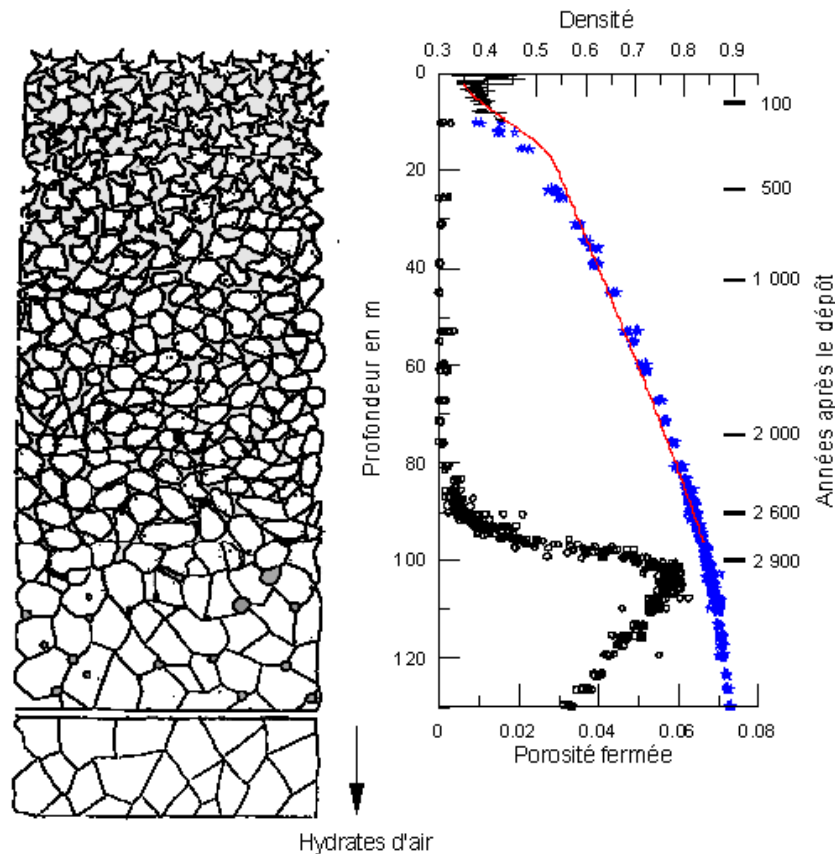
**Fig. 2.1.** Carte du continent Antarctique

### ❖ Structure du névé

La neige qui se dépose à la surface des calottes glaciaires se transforme progressivement en glace : il s'agit d'un phénomène de densification. Il existe une zone intermédiaire, le névé, qui se situe entre la neige et la glace.

Les grains de neige s'arrondissent et se lient sous l'action du vent et des gradients de température. Ils se tassent sous le poids des couches successives de neige et la densité augmente peu à peu. Cette glace poreuse est appelée névé et sa densité est proche de 0,55. La déformation des grains se poursuit et lorsque la densité atteint une valeur de 0,8, les pores se ferment pour former des bulles individuelles : il s'agit du « close-off » qui marque la transition névé-glace.

Les échantillons volcaniques de l'Agung et du Pinatubo ont été prélevés dans la neige tandis que les enregistrements volcaniques des 1000 dernières années ont été échantillonnés dans le névé de Dôme C.



**Fig. 2.2.** Densification du névé à Vostok, Source : J-M Barnola (communication personnelle)  
(BERNARD, 2004)

## 2.3. Echantillons volcaniques

### 2.3.1. Agung et Pinatubo

L'Agung (8°S, 115°E, Mars 1963) et le Pinatubo (15°N, 120°E, Juin 1991) sont les deux éruptions volcaniques les plus importantes des 50 dernières années. Elles ont injecté respectivement, 12 et  $17 \times 10^{12}$  g (Tg) de SO<sub>2</sub> directement dans la stratosphère (CADLE et al., 1976; KRUEGER et al., 1995). Le dépôt de sulfate de l'Agung au dessus du Plateau Antarctique, a commencé à la fin de l'année 1963 (LEGRAND and DELMAS, 1984) et a duré 1,3 ans tandis que le sulfate du Pinatubo s'est déposé à partir de mi-1992 jusqu'à mi-1994 (COLE-DAI and MOSLEY-THOMPSON, 1999).

### 2.3.1.1. Echantillonnage

Un puits de 6m de profondeur a été creusé à Dôme C. Les couches en contact avec les outils d'excavation sont soigneusement décontaminées en retirant la neige sur une vingtaine de centimètres afin de procéder à l'échantillonnage. Les opérateurs ont travaillé avec des gants et avaient recouvert leurs vêtements de combinaisons anti-statiques et de surbottes (fig. 2.3). Le puits couvre approximativement la période 1943-2003 en se basant sur un taux d'accumulation de neige à Dôme C de  $10 \text{ cm.an}^{-1}$ . Un échantillon de 3 à 4,5 kg de neige a été prélevé tous les 3 à 4 cm, ce qui représente un échantillon tous les 4 à 5 mois. La neige est ensuite stockée sous double gaine polyéthylène thermosoudée permettant la manipulation ultérieure de l'échantillon en toute sécurité.



**Fig. 2.3.** Echantillonnage des signaux volcaniques de l'Agung et du Pinatubo à Dôme C

Source : J. Savarino, campagne Dôme C 2003/2004

Les grandes quantités de neige prélevées et associées aux horizons volcaniques, permettent de collecter suffisamment de sulfate pour procéder à l'analyse isotopique du soufre. Parallèlement à cette collecte, nous avons procédé à un échantillonnage à plus haute résolution temporelle (10 g de neige tous les 2 ou 3 cm) à l'aide de tubes en polyéthylène, enfoncés directement dans la paroi du puits. L'analyse par chromatographie ionique de ces échantillons a permis d'établir un profil détaillé de la composition chimique de la neige et ainsi de repérer précisément les dépôts de sulfate d'origine volcanique. L'ensemble des échantillons a été stocké entre -15 et -25°C.

### 2.3.1.2. Filtration des échantillons

Tous les outils et récipients en contact direct avec l'échantillon sont préalablement nettoyés selon des procédures éprouvées au LGGE, c'est-à-dire qu'ils sont soigneusement et abondamment rincés à l'eau déionisée à 18 MΩ de résistivité (que nous appellerons eau Millipore® pour la suite). Lorsque la méthode l'impose, des tests de décontamination sont effectués aux étapes sensibles.

Lorsque les éruptions volcaniques de l'Agung et du Pinatubo ont été identifiées, la neige correspondante est mise à fondre dans des béciers de 4L placés en salle blanche de classe 10000 (= 10000 particules de plus de 0,2μm par pied cube (soit 28,3L) d'air). Chaque bécier contenant la neige est recouvert d'un film en plastique pour limiter les risques de contaminations extérieures.

Après la fonte, chaque échantillon est filtré à travers un filtre Whatman 41 en cellulose, préalablement rincé 3 fois à l'eau Millipore®. En effet, il est apparu qu'à l'ouverture des sacs contenant les échantillons, des débris de gaine de plastique étaient visibles à la surface de l'eau. Il a donc été nécessaire de procéder à une filtration afin d'éliminer toutes les particules en suspension qui auraient pu obstruer le système de pré-concentration (décrit en 2.5.). Un test a montré que cette étape de filtration n'a pas introduit de contamination en sulfate significative (~ 1 %).

Les échantillons sont à présent prêts à être pré-concentrés.

### 2.3.2. Signaux volcaniques des 1000 dernières années

Deux carottes de glace d'une longueur de 50 m et une troisième de 150m, toutes trois distantes de 20m, ont été étudiées ; ces trois carottes de glace ont été nécessaires pour collecter une quantité suffisante de sulfate.

#### 2.3.2.1. Conductivité

Le repérage des éruptions volcaniques le long des carottes de glace ne s'est pas effectué par chromatographie ionique comme dans le cas du puits de neige précédent car cette technique aurait mobilisé des quantités non négligeables de glace (décontamination + analyse) qui sont autant de quantités perdues pour l'analyse isotopique. De plus, un repérage précis des éruptions implique un échantillonnage fin de quelques centimètres qui aurait représenté un nombre d'échantillons très important à analyser en chromatographie ionique. Nous avons

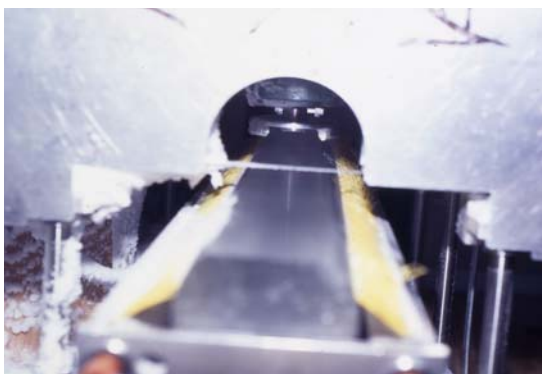
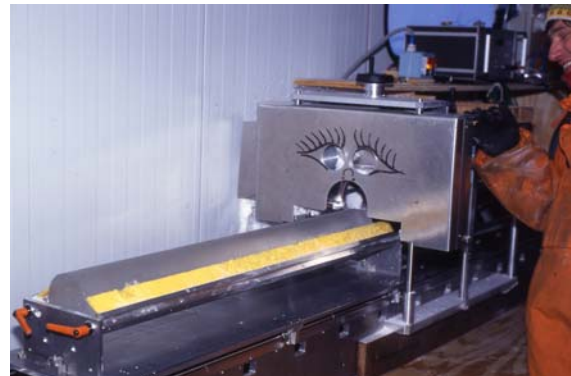
choisi d'utiliser la méthode de conductivité électrique pour situer les éruptions volcaniques sur la carotte de glace.

La conductivité électrique caractérise l'aptitude d'un matériau à permettre le passage du courant électrique. La conductivité est donc liée à la présence d'ions dans la carotte de glace et dépend aussi de la température. Après une éruption volcanique, l'apport supplémentaire de sulfate volcanique par rapport au bruit de fond, augmente l'acidité de la carotte qui se traduit par une augmentation de la conductivité. Les éruptions volcaniques sont donc repérées grâce à des pics de conductivité.

Le dispositif expérimental est entièrement installé dans un pièce à  $-25^{\circ}\text{C}$ . La carotte de glace est disposée sur un banc métallique de 1,5 m se déplaçant à une vitesse de  $2\text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$  (fig. 2.4.). Dans un premier temps, une scie fixe coupe la partie supérieure de la carotte de glace afin de préparer une surface, propre, lisse et plane pour la mesure de conductivité (fig. 2.5.). Ensuite deux électrodes sont posées à la surface de la carotte de glace coupée et une tension de 1500V est appliquée (fig. 2.6.). Un ordinateur enregistre simultanément l'acquisition.

**Fig. 2.4.** Carotte de glace placée sur le banc de conductivité

Source : L. Arnaud, campagne Vostok 95/96



**Fig. 2.5.** Découpe du haut de la carotte de glace pour préparer une surface lisse et propre  
Source : L. Arnaud, campagne Vostok 95/96

**Fig. 2.6.** Mesure de la conductivité grâce à une tension de 1500V circulant entre les deux électrodes

Source : L. Arnaud, campagne Vostok 95/96



Les profils de conductivité ont été réalisés sur les trois carottes de glace. Afin de s'assurer que les pics de conductivité correspondaient bien à des pics de sulfate et non pas à des artéfacts de mesures ou à une autre espèce ionique, les profils de conductivité ont été superposés à un profil d'ion sulfate obtenu à partir de mesures par chromatographie ionique en continu sur la carotte de glace EPICA (CASTELLANO et al., 2005). Douze éruptions volcaniques ont ainsi pu être identifiées.

#### 2.3.2.2. *Décontamination des carottes de glace*

La surface externe de la carotte de glace est en contact avec les instruments de forage, et les mains des opérateurs qui constituent autant de sources de contamination. La partie externe de la carotte doit donc être éliminée.

Après avoir identifié la même éruption volcanique sur les trois carottes de glace, il faut découper la zone concernée puis procéder à la décontamination des échantillons avant de les réunir pour les faire fondre. Cette étape se fait en chambre froide à une température de  $-15^{\circ}\text{C}$  sous une hotte à flux laminaire. L'opérateur porte des gants en vinyle pour manipuler les échantillons.



**Fig. 2.7.** Décontamination de la carotte de glace à l'aide d'un scalpel

Les carottes de glace sont découpées avec une scie à main puis la décontamination se fait à l'aide d'un scalpel dont la lame est changée à chaque nouvelle éruption volcanique (fig. 2.7). Avant chaque utilisation, le scalpel est rincé 3 fois avec de l'eau Millipore® en salle blanche puis transporté en chambre froide dans une gaine en plastique thermosoudée. De l'eau Millipore® est mise à geler dans une gaine en plastique thermosoudée pour former un bloc de glace qui est utilisé pour nettoyer la lame du scalpel à chaque étape de la décontamination en chambre froide. En effet, trois grattages successifs de la partie extérieure de la carotte de glace sont nécessaires pour décontaminer l'échantillon, la lame est donc nettoyée entre chaque étape grâce à ce bloc de glace. L'analyse par chromatographie ionique des trois couches de glace successivement enlevées montre une diminution de 25% de la concentration des ions sulfate et nitrate et de 50% de la concentration de l'ion chlorure, entre la première et la troisième couche pour un échantillon qui ne contient pas de sulfate volcanique (= condition de bruit de fond). La concentration en ion sulfate de cet échantillon après décontamination était de  $70 \text{ ng.g}^{-1}$ , ce qui correspond à la concentration moyenne de sulfate mesurée à Dôme C et qui est égale à  $80 \text{ ng.g}^{-1}$  environ (UDISTI et al., 2004). Lorsque les échantillons sont décontaminés, ils sont placés dans des béciers en verre de 4L recouverts de film plastique puis mis à fondre en salle blanche.

## **2.4. Chromatographie ionique : mesure des concentrations ioniques**

Lorsque les échantillons sont fondus, un aliquot de 10 à 20mL est prélevé pour une analyse ionique, avant l'étape de pré-concentration (décrite en 2.5.). La mesure des concentrations ioniques des échantillons est donc une étape importante car elle permet de vérifier si la quantité de sulfate sera suffisante pour procéder à l'analyse isotopique de l'oxygène et du soufre, de calculer le rapport de concentrations  $[\text{Cl}^-]/[\text{Na}^+]$  pour connaître la proportion de sulfate d'origine marine par rapport au sulfate total mais aussi de détecter des contaminations d'origines diverses.

La chromatographie ionique est une méthode analytique qui permet de séparer et de déterminer les concentrations d'espèces ioniques ou de composés polaires. Le système est composé d'une phase stationnaire comportant des sites ioniques qui créent des interactions dipolaires avec les analytes. La phase stationnaire est aussi appelée colonne échangeuse d'ions et est chargée positivement pour séparer les anions, ou négativement pour séparer les cations. La séparation des espèces ioniques repose sur les interactions entre l'analyte et la



phase stationnaire, plus celles-ci sont fortes, plus l'analyte est retenu. La phase mobile est aqueuse et chargée d'ions salins ou organiques. Les ions sont ensuite détectés par conductivité. Dans le cas de l'analyse d'anions, la phase mobile est constituée d'hydroxyde de sodium (NaOH) et les ions de cet éluant augmentent fortement le bruit de fond de la conductivité. Une membrane échangeuse d'ions, constamment régénérée, localisée après la colonne séparative, permet la neutralisation de l'éluant par échange ionique de  $\text{Na}^+$  par  $\text{H}^+$ . Il s'en suit une forte réduction de la conductivité de bruit de fond conduisant à une diminution significative de la limite de détection (ROUESSAC and ROUESSAC, 2004).

Les mesures des ions s'effectuent en salle blanche, l'opérateur porte une combinaison anti-statique et manipule les échantillons sous une hotte à flux laminaire pour éviter toute contamination. Avant chaque série de mesures, une gamme de 4 solutions étalon de concentrations en ions connues, sont préparées et permettent la calibration du détecteur conductimétrique.

#### 2.4.1. Mesures des anions

Les anions analysés sont les ions sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ), chlorure ( $\text{Cl}^-$ ), acide méthanesulfonique ou MSA.

Le chromatographe utilisé DIONEX<sup>®</sup> CI4000 est muni d'une colonne de séparation Ionpac AS-5. La phase mobile ou éluant est constitué d'eau, d'un éluant fort dont la concentration en ions hydroxyde de sodium [NaOH] est  $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$  et d'un éluant faible de concentration  $[\text{NaOH}] = 3,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . Le débit de l'éluant est de  $1,8 \text{ mL.min}^{-1}$ . Le régénérant utilisé pour la suppression des ions  $\text{OH}^-$  est  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dont la concentration est de  $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . L'étape de suppression se fait sur une colonne échangeuse d'ions de neutralisation ASRS ultra 4mm de DIONEX<sup>®</sup>.

La concentration de l'éluant fort augmente au cours de l'analyse créant un gradient de concentration, qui permet d'améliorer la séparation des anions et diminuer leurs temps de rétention. Le temps d'analyse total est de 13 min. Les anions sont élués dans l'ordre suivant : MSA→Chlorure→Nitrate→Sulfate.

### 2.4.2. Mesure des cations

Les cations analysés sont l'ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ), le potassium ( $\text{K}^+$ ), le sodium ( $\text{Na}^+$ ), le calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) et le magnésium ( $\text{Mg}^{2+}$ ).

Le chromatographe utilisé DIONEX<sup>®</sup> CI4500 est équipé d'une colonne de séparation CS12-A avec un éluant composé d'une solution d'acide méthanesulfonique (MSA) de concentration  $2,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Le débit d'éluant est de  $1 \text{ mL.min}^{-1}$ . La séparation des cations se fait en mode isocratique, c'est-à-dire que la composition de l'éluant ne varie pas au cours de l'analyse. La colonne de neutralisation est une CSRS ultra 4mm de DIONEX<sup>®</sup> (auto-suppression). L'analyse se fait en 10min et l'ordre d'apparition des ions est le suivant : Sodium→Ammonium→Potassium→Magnésium→Calcium.

## 2.5. Pré-concentration des échantillons

Les étapes suivantes sont communes aux échantillons issus du puits ou du forage de Dôme C. La pré-concentration consiste à concentrer la totalité des ions sulfates présents dans l'échantillon de départ, dont le volume peut atteindre 4L, dans un volume maximal de 20 mL environ et cela sans perte de sulfate. Cette étape est indispensable parce qu'il est impossible de manipuler des volumes aussi considérables que 4L pour procéder à l'analyse des isotopes stables.

### 2.5.1. Méthodes existantes

Il existe plusieurs méthodes de pré-concentration des échantillons. La méthode la plus simple consiste à placer les béchers sur des plaques chauffantes à  $60^\circ\text{C}$  sous une hotte à flux laminaire pour que l'eau s'évapore, mais plusieurs problèmes peuvent se poser. L'inconvénient majeur de cette méthode est la contamination gazeuse par du dioxyde de soufre présent dans l'air qui peut réagir avec l'eau pour donner des ions sulfate (PATRIS, 1999). De plus, il est impératif que l'eau n'entre jamais à ébullition et qu'elle ne s'évapore pas totalement au risque de perdre une quantité importante de sulfate.

La deuxième méthode permet de remédier au problème de contamination posé par la méthode précédente grâce à une atmosphère contrôlée sous un vide partiel. L'utilisation d'un évaporateur rotatif avait été initiée par (PATRIS, 1999) et améliorée par (FERRON, 2004). Le dispositif est composé d'un bain-marie thermostaté, d'un ballon d'évaporation contenant

l'échantillon raccordé à un moteur qui permet de régler sa vitesse de rotation et d'un ensemble de connections en verre qui permettent de diriger les vapeurs émises vers une colonne réfrigérante qui les condense vers un deuxième ballon. Toute l'opération se déroule sous un vide de 60 à 80 mbar. L'inconvénient de cette méthode est qu'elle demande une grande attention car l'échantillon peut entrer en ébullition et engendrer des pertes de sulfate qui est alors entraîné dans le condensat.

### 2.5.2. Méthode utilisée au LGGE

Nous avons mis au point une troisième méthode qui nécessite l'utilisation de la chromatographie ionique, de façon préparative et non pas quantitative telle que décrite en 2.4. Le dispositif est simple, l'échantillon est placé dans une bouteille en plastique de 4 L destinée normalement à contenir les éluants de la chromatographie liquide ou ionique. Cette bouteille est munie d'un bouchon vissé et de 3 orifices, l'un servant à la circulation du liquide, le deuxième étant l'arrivée du gaz et le troisième n'était pas utilisé ici. L'hélium (Air Liquide, Alphagaz 2) permet de pressuriser la bouteille et prévient ainsi toute contamination gazeuse de l'échantillon par des traces de dioxyde de soufre présent dans l'air.

L'échantillon est pompé de la bouteille vers le chromatographe ionique à un débit de  $0,9 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . L'échantillon passe sur une colonne de séparation Ionpac AS-11 HC détournée de sa fonction originelle pour devenir une colonne de pré-concentration, sa capacité ionique étant bien supérieure à la charge ionique de nos échantillons. Lorsque la totalité des ions de l'échantillon a été piégée sur cette colonne, les anions sont élués sur une deuxième colonne de séparation Ionpac AS-11.

L'étape de pré-concentration est longue et peut durer plusieurs jours car le volume total de l'échantillon de neige fondue peut atteindre 4 L et le débit de charge de l'échantillon sur la première colonne n'est que de  $0,9 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . Les deux avantages majeurs de cette méthode sont l'absence de contamination par le dioxyde de soufre et surtout la séparation des anions qui permet d'isoler l'ion sulfate ce qui n'est pas le cas des deux méthodes décrites précédemment.

### ❖ Description du protocole expérimental :

Avant de commencer la pré-concentration de l'échantillon, il est nécessaire de stabiliser la conductivité du système de chromatographie ionique à 2  $\mu\text{S}$ , en faisant passer les éluants pendant 30min sur les colonnes de pré-concentration et de séparation. Lorsque le système est stabilisé, une vingtaine de mL d'eau Millipore® placés dans la bouteille utilisée pour les échantillons, sont pré-concentrés : cette étape permet de vérifier qu'il n'y a aucune contamination dans la bouteille ou dans le chromatographe ionique.

Si aucune contamination n'est détectée, l'échantillon est placé dans la bouteille, puis le récipient est pressurisé avec l'hélium. La bouteille est ensuite reliée au chromatographe ionique en mode « chargement », puis l'échantillon est pompé et pré-concentré sur la première colonne.

Lorsque la totalité de l'échantillon a été pré-concentrée, l'éluant est alors mis à circuler dans la colonne de séparation pour stabiliser la conductivité, puis les anions pré-concentrés sur la première colonne sont alors injectés vers la deuxième. Les anions sont collectés individuellement dans différents tubes en plastique préalablement rincés à l'eau Millipore®, puis congelés à  $-15^{\circ}\text{C}$  pour garantir leur conservation. Les temps de rétention des anions sont très variables et dépendent du volume de l'échantillon et du nombre de moles de chaque ion, mais l'ordre de sortie ne varie pas et est le suivant : chlorure→nitrate→sulfate. Il est donc facile de collecter les différents anions.

Le temps total de séparation des anions varie entre 25 et 30min, en fonction des paramètres décrits ci-dessus. L'analyse se pratique en mode isocratique, l'éluant étant composé de 35% d'eau Millipore® et de 65% d'une solution de NaOH dont la concentration est de  $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Le régénérant est de l'acide sulfurique à une concentration de  $1,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Toutes les étapes décrites précédemment ont été réalisées au Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, la suite de l'analyse isotopique des échantillons s'est déroulée au « Laboratory of Stable Isotopes » de l'Université de Californie à San Diego.

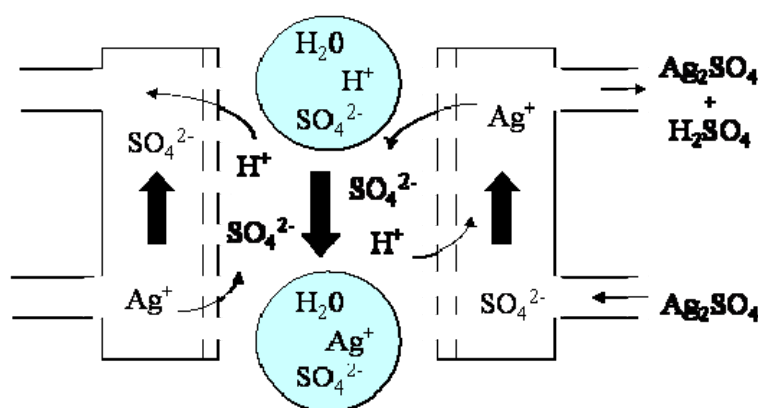
## 2.6. Préparation des échantillons destinés à l'analyse des isotopes de l'oxygène

### 2.6.1. Conversion de $\text{H}_2\text{SO}_4$ en $\text{Ag}_2\text{SO}_4$

Le sulfate a été séparé par chromatographie ionique et est sous forme acide c'est-à-dire, sous la forme  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Pour analyser les isotopes de l'oxygène, il faut convertir l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) en sulfate d'argent ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ), pour cela, deux méthodes ont été utilisées.

#### 2.6.1.1. Utilisation d'une membrane échangeuse d'ions

Cette méthode consiste à utiliser une membrane échangeuse d'ions de même nature que les suppresseurs de chromatographie ionique pour neutraliser les ions  $\text{OH}^-$  contenu dans l'éluant. La solution régénératrice est  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  (d'une concentration de  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) au lieu de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dans le cas d'une utilisation normale de la membrane échangeuse d'ions. La membrane (DIONEX Ionpac<sup>®</sup> AMMS III 4mm) est perméable aux cations, le principe est donc d'échanger les cations  $\text{H}^+$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  contre les ions  $\text{Ag}^+$  du régénérant (fig. 2.8.). L'échantillon et le régénérant sont entraînés de part et d'autre de la membrane sous une pression de diazote. L'opération se déroule sous une hotte à flux laminaire, la membrane et les tubulures sont rincées avec de l'eau Millipore<sup>®</sup> entre chaque échantillon. La conversion de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  est rapide et dure environ 15 min.



**Fig. 2.8.** Conversion de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  avec une membrane échangeuse d'ions

Une fuite de la membrane pourrait causer le passage du régénérant dans la zone où l'échantillon circule et entraîner une importante contamination en ion sulfate, nous avons

donc procéder à des tests avec de l'eau Millipore®. L'eau Millipore® a subi le même traitement que les échantillons et la solution a été prélevée après le passage dans la membrane pour être analysée en chromatographie ionique. Aucune quantité détectable de sulfate n'a pu être mesurée.

Lorsque  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a été converti en  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , la solution est mise dans un lyophilisateur rotatif qui permet d'assécher l'échantillon à basse température et basse pression par sublimation de la glace formée, ainsi, aucune ébullition de l'eau ne se produit. Le dépôt sec de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  est ensuite solubilisé dans 600 $\mu\text{L}$  d'eau Millipore®, mis dans un tube en quartz puis placé à nouveau dans le lyophilisateur rotatif. Le dépôt sec d'  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  est prêt pour l'étape suivante. (NB : Les tubes en quartz doivent être parfaitement propres, pour cela, ils sont remplis d'acide chlorhydrique, d'une concentration de 5 mol.L<sup>-1</sup>, pendant 30min environ puis rincés plusieurs fois à l'eau Millipore® et mis dans un four à 1000°C pendant 1 nuit avant d'être utilisés.)

Cette technique a été utilisée pour les signaux volcaniques des 1000 dernières années mais pas sur les échantillons de l'Agung et du Pinatubo car malheureusement la membrane échangeuse d'ions est fragile et peut s'obstruer après une utilisation intensive.

Les échantillons de l'Agung et du Pinatubo ont été traités par une méthode différente qui consiste à convertir  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  grâce à de l'oxyde d'argent ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ).

#### 2.6.1.2. Méthode $\text{Ag}_2\text{O}$

La conversion de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  se fait par la réaction chimique suivante :



L'oxyde d'argent ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) est mis dans la solution d'acide sulfurique avec un léger excès (2 fois la stoechiométrie de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) puis le mélange est mis au sonicateur (ou bac à ultrasons) pendant 1h environ pour faciliter la réaction entre  $\text{Ag}_2\text{O}$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Ensuite, la solution est mise dans un lyophilisateur rotatif. Lorsqu'il reste moins d'1mL d'eau, le sulfate d'argent et l'excès d'oxyde d'argent doivent être séparés pour ne garder que le sulfate d'argent. L'excès d'oxyde d'argent n'est pas soluble dans l'eau, il est donc possible de séparer les deux espèces chimiques par simple filtration. La solution est filtrée à l'aide d'une seringue et d'un filtre adapté de marque Millipore Millex® HV (4mm\*0,45 $\mu\text{m}$ ) lui-même rincé 3 fois avec de l'eau Millipore®.

La solution de sulfate d'argent est ensuite transvasée dans un tube en quartz puis mise dans le

lyophilisateur rotatif jusqu'à obtenir un dépôt sec.

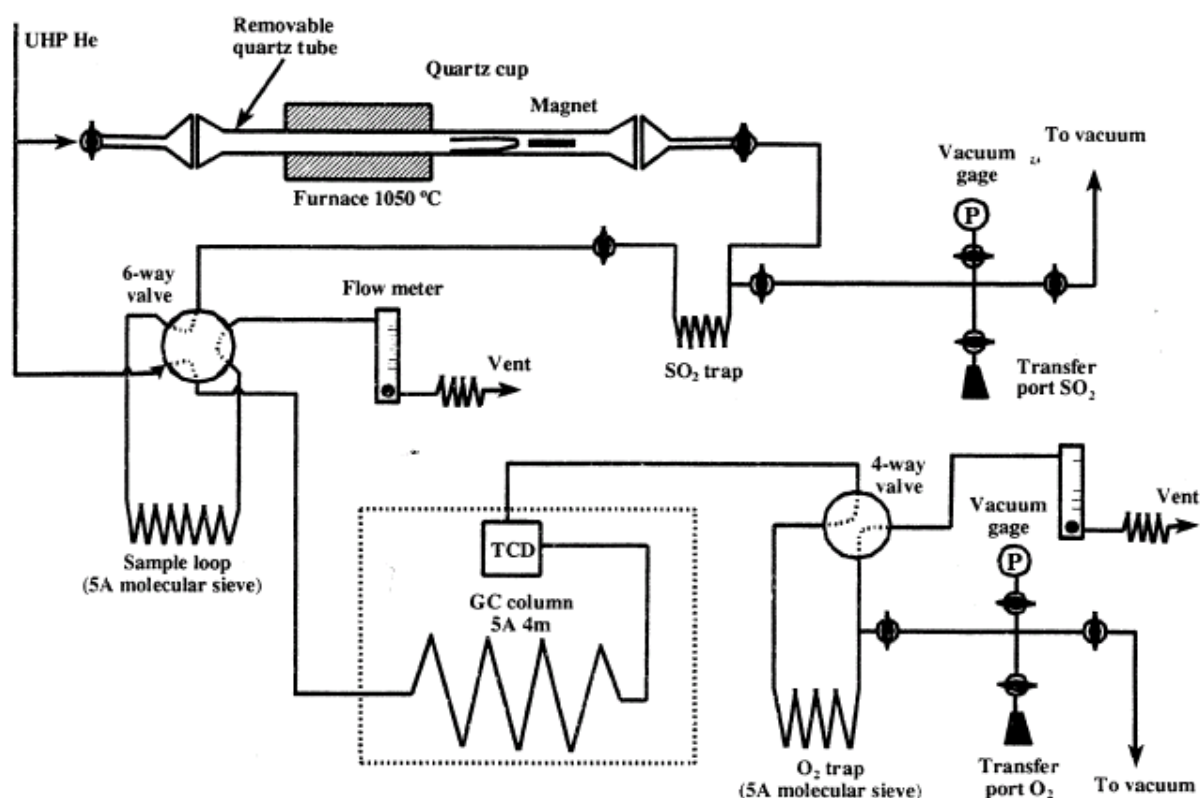
Cette technique avait été décrite par (SAVARINO et al., 2001) et avait été abandonnée car après l'étape de filtration et de séchage du sulfate d'argent, un dépôt noir d'argent apparaissait probablement à cause de la reformation de  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

Nous n'avons pas observé de dépôt noir, les cristaux de sulfate d'argent étaient blancs, parfois une légère teinte marron probablement due à la présence de molécules organiques apparaissait, mais cela n'a pas affecté les valeurs isotopiques.

### 2.6.2. Pyrolyse de $\text{Ag}_2\text{SO}_4$

La pyrolyse de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  dont la décomposition conduit à la formation de  $\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_2$ , et Ag, permet l'analyse isotopique de l'oxygène mais aussi du soufre à partir du même échantillon. Cette méthode a été mise au point par (SAVARINO et al., 2001).

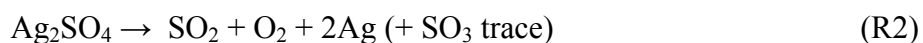
Le dispositif expérimental (fig. 2.9.) est constitué d'une première partie où la pyrolyse de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  et les piégeages de  $\text{O}_2$  et  $\text{SO}_2$  ont lieu tandis que la deuxième partie du montage permet de purifier  $\text{O}_2$  grâce à un chromatographe en phase gazeuse puis de le transférer dans un porte-échantillon.



**Fig. 2.9.** Schéma du système de pyrolyse de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ . Source (SAVARINO et al., 2001).

La ligne est entièrement en acier inoxydable sauf le tube en quartz dans lequel la pyrolyse a lieu et qui peut supporter une température de 1050°C. Le tube en quartz est amovible et connecté à la ligne par deux joints, l'ensemble étant tenu par des pinces. L'échantillon contenu dans un petit tube en quartz, peut ainsi facilement et rapidement être placé sur la ligne. Ensuite la ligne est pompée jusqu'à obtenir un vide de l'ordre de quelques mtorr. Puis la ligne est isolée du système de pompage et balayée par un flux d'hélium pendant 10min à une pression de 2 atm qui met le système en surpression par rapport à l'atmosphère et prévient toute contamination par l'air. O<sub>2</sub> n'est pas condensable à la température de l'azote liquide à -196°C, il faut donc ajouter quelques grammes de tamis moléculaire 5A (le diamètre des pores du tamis moléculaire est égal à 5 Angstroms) dans le piège de O<sub>2</sub>.

Après avoir installé l'azote liquide sur les pièges de O<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub>, l'échantillon est poussé à l'aide d'un aimant, dans le tube en quartz chauffé à 1050°C. Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est rapidement décomposé suivant la réaction :



L'argent se dépose dans le tube en quartz qui doit être nettoyé au bout de trois utilisations suivant la procédure décrite en 2.6.1. O<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub> sont entraînés par le flux d'hélium dans la ligne et SO<sub>2</sub> est piégé en premier.

Lorsque la pyrolyse est terminée, le piège de SO<sub>2</sub> est isolé et celui de O<sub>2</sub> est remis à température ambiante pour permettre l'injection du gaz dans le chromatographe en phase gazeuse. Cette étape purifie O<sub>2</sub> et permet d'améliorer les mesures isotopiques. La phase stationnaire du chromatographe est composée de tamis moléculaire 5A porté à une température de 32°C et l'hélium constitue la phase mobile. Le détecteur est à conductivité thermique (TCD). Le chromatographe est calibré et permet de déterminer le nombre de moles de O<sub>2</sub> et donc le rendement de réaction qui est de 72% en moyenne. Ce rendement n'est valable que pour O<sub>2</sub> car si des molécules organiques sont présentes dans l'échantillon, la pyrolyse pourra conduire à la formation de CO<sub>2</sub> et diminuer le rendement de O<sub>2</sub> mais sans affecter SO<sub>2</sub>.

Après avoir été purifié, O<sub>2</sub> est à nouveau piégé en sortie de colonne, et l'hélium est pompé jusqu'à un vide de quelques mtorr, puis O<sub>2</sub> est transféré dans un porte-échantillon en verre contenant du tamis moléculaire refroidi à l'azote liquide. La composition isotopique en oxygène peut alors être mesurée avec le spectromètre de masse des rapports isotopiques (IRMS).

Le piège de SO<sub>2</sub> qui avait été isolé est pompé puis remis à température ambiante pour transférer SO<sub>2</sub> dans un porte-échantillon contenant 1 à 2 mL de peroxyde d'hydrogène à 30%



et former de l'acide sulfurique. Cet échantillon va subir une série de réactions chimiques pour procéder à l'analyse des isotopes du soufre.

## 2.7. Préparation des échantillons destinés à l'analyse des isotopes du soufre

Les formes chimiques les plus couramment utilisées pour déterminer la composition isotopique en soufre sont le dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ) ou l'hexafluorure de soufre ( $\text{SF}_6$ ).

La méthode  $\text{SO}_2$  présente cependant de nombreux inconvénients, le principal étant l'interférence isobarique des isotopes de l'oxygène. Même si cette méthode est performante pour la mesure de  $^{34}\text{S}$ , elle ne l'est pas pour  $^{33}\text{S}$  et  $^{36}\text{S}$  qui ont de faibles abondances relatives par rapport à  $^{34}\text{S}$ . En effet, les isotopologues  $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$  et  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  correspondent tous les deux à la masse 66 mais l'abondance relative de l'isotope  $^{34}\text{S}$  est élevée et le pic correspondant à  $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$  représente 92% de la masse 66 (GONFIANTINI et al., 1995) mais dans le cas de  $^{36}\text{S}$ , les isotopologues de la masse 68 ( $^{36}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$  et  $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ) ont une contribution équivalente à cause de l'abondance relative très faible de  $^{36}\text{S}$  (HULSTON and THODE, 1965b). De plus, il est indispensable que la source d'oxygène lors de la préparation des échantillons soit strictement la même pour garder une valeur  $\delta^{18}\text{O}$  constante. Ainsi la valeur de  $\delta^{34}\text{S}$  ne peut être déterminée qu'à l'aide de formules mathématiques qui permettent de corriger les interférences isobariques de l'oxygène. Les quantités de sulfate requises sont de l'ordre de 1  $\mu\text{mole}$  soit 0,1mg approximativement (PATRIS et al., 2000).  $\text{SO}_2$  est un gaz très réactif, notamment avec l'eau et peut donner des ions sulfate, il s'adsorbe aussi sur les parois du système instrumental et peut engendrer un effet mémoire notable mais non-quantifiable (PATRIS, 1999).

La méthode  $\text{SF}_6$  requiert la manipulation de réactifs fluorés, tels que le pentafluorure de brome ( $\text{BrF}_5$ ), qui sont extrêmement toxiques et très réactifs mais en dépit de sa dangerosité, cette méthode reste très avantageuse par rapport à la méthode  $\text{SO}_2$ . En effet, le fluor n'ayant qu'un seul isotope ( $^{19}\text{F}$ ), il n'existe donc pas d'interférences isobariques et les 4 isotopes stables du soufre peuvent être mesurés directement. De plus elle nécessite au minimum 0,3mg de sulfate et  $\text{SF}_6$  est un gaz inerte qui ne crée pas d'effet mémoire dans le système instrumental. Nous avons donc utilisé la méthode  $\text{SF}_6$  car l'amplitude des fractionnements indépendants de la masse mesurés est faible et nécessite la plus grande précision lors des mesures de  $\delta^{33}\text{S}$ ,  $\delta^{34}\text{S}$  et  $\delta^{36}\text{S}$ .

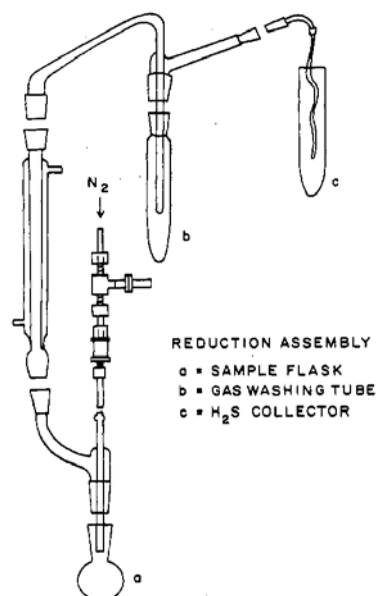
### 2.7.1. Réactions chimiques

Plusieurs descriptions du protocole expérimental ont été faites, notamment par (HULSTON and THODE, 1965a; HULSTON and THODE, 1965b) dans le cas d'analyse de météorites.

Le nombre de réactions chimiques nécessaires à la conversion des ions sulfate en hexafluorure de soufre, est important et dure plusieurs jours faisant de la méthode  $\text{SF}_6$  une expérience longue et délicate.

#### 2.7.1.1. Conversion de $\text{H}_2\text{SO}_4$ en $\text{Ag}_2\text{S}$

Après l'étape de décomposition du sulfate d'argent en  $\text{O}_2$  et  $\text{SO}_2$  décrite en 2.6.,  $\text{SO}_2$  est oxydé en acide sulfurique par réaction avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  à 30%. Un léger excès de chlorure de baryum ( $\text{BaCl}_2$ ) de concentration 1,3N est ajouté à la solution d'acide sulfurique pour obtenir du sulfate de baryum ( $\text{BaSO}_4$ ). La solution, contenue dans un ballon en verre, est mise à l'étuve à  $50^\circ\text{C}$  toute une nuit. Le dépôt sec de  $\text{BaSO}_4$  est alors mélangé à une solution réductrice constituée d'acide chlorhydrique (37%), d'acide iodique (48%), d'acide phosphorique (50%) dans les proportions 1,64 : 2 : 1 (Fig. 2.10. a) (FORREST and NEWMAN, 1977; GAO and THIEMENS, 1991; HULSTON and THODE, 1965a). Le mélange est chauffé et les vapeurs de sulfure d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{S}$ ) formées sont emportées par un flux de diazote et passent à travers une solution d'acétate de cadmium ( $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ )  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  (Fig. 2.10. c) (GAO and THIEMENS, 1991). Il se forme alors un précipité jaune de sulfure de cadmium ( $\text{CdS}$ ) converti en sulfure d'argent ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) par réaction avec du nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ )  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  pendant une nuit.



**Fig. 2.10.** Montage permettant la réduction de BaSO<sub>4</sub> (FORREST and NEWMAN, 1977)

#### 2.7.1.2. *Filtration de Ag<sub>2</sub>S*

Le précipité noir de Ag<sub>2</sub>S est filtré sur un filtre en cellulose et rincé plusieurs fois à l'eau Millipore®. Une faible quantité d'hydroxyde d'ammonium (NH<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O) 0,1M suivi de plusieurs lavages à l'eau Millipore® sont utilisés pour rincer Ag<sub>2</sub>S.

Ag<sub>2</sub>S est ensuite enlevé du filtre grâce à deux lames de rasoir, placé dans une feuille d'aluminium puis étuvé à 50°C pendant 1h (GAO and THIEMENS, 1993).

Le dépôt sec d'Ag<sub>2</sub>S est ensuite homogénéisé à l'aide d'une spatule puis placé dans une capsule en aluminium.

#### 2.7.1.3. *Charge de l'échantillon*

La fluoration de Ag<sub>2</sub>S par BrF<sub>5</sub> se déroule dans un tube en nickel, le reste de la ligne est en acier inoxydable. Les tubes en nickel sont chauffés et pompés sous-vide pendant une nuit avant chaque charge d'échantillon.

Les tubes en nickel sont remplis par une sur-pression de diazote qui permet de limiter la contamination par l'air lors de leur ouverture au moment de la charge de l'échantillon. Le gaz est ensuite pompé pendant plusieurs heures jusqu'à obtenir une pression de quelques mtorr.

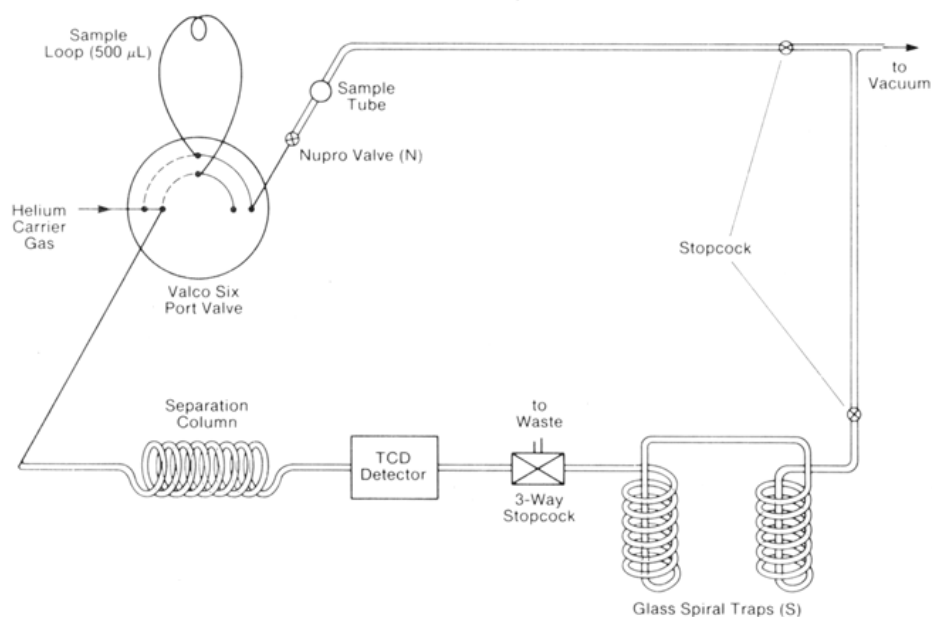
Les tubes en nickel sont ensuite refroidis à l'azote liquide puis un large excès de  $\text{BrF}_5$  (30 fois la stoechiométrie de  $\text{Ag}_2\text{S}$ ) est introduit dans le tube contenant l'échantillon (BAINS-SAHOTA and THIEMENS, 1988). L'ensemble est chauffé à  $560^\circ\text{C}$  pendant 12h.

#### 2.7.1.4. *Extraction et purification*

La réaction chimique entre  $\text{Ag}_2\text{S}$  et  $\text{BrF}_5$  conduit à la formation de  $\text{SF}_6$  mais aussi d'autres produits fluorés indésirables tels que  $\text{SF}_4$  ou  $\text{CF}_4$ . L'étape d'extraction consiste donc à isoler  $\text{SF}_6$  des autres molécules et particulièrement de  $\text{BrF}_5$  qui est en large excès par rapport à  $\text{SF}_6$ . L'utilisation d'un bain d'éthanol refroidi à l'azote liquide à la température très précise de  $-119\pm 1^\circ\text{C}$  permet de piéger  $\text{BrF}_5$  et divers produits formés mais pas  $\text{SF}_6$ .  $\text{SF}_6$  passe à travers trois pièges successifs puis l'étape est répétée une deuxième fois pour améliorer le rendement en extrayant la plus grande quantité possible de gaz et le purifier.

La purification est essentielle pour obtenir une mesure précise de la composition isotopique en soufre, notamment pour les isotopes  $^{33}\text{S}$  et  $^{36}\text{S}$  qui ont de faibles abondances relatives. L'utilisation de la chromatographie en phase gazeuse permet de terminer la purification de  $\text{SF}_6$ . La phase stationnaire est une colonne Poropak Q (80-100 mesh) balayée par un flux d'hélium à un débit de  $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , la température du chromatographe HP5890A, est de  $30^\circ\text{C}$  au début puis augmente pendant la séparation pour atteindre une température finale de  $100^\circ\text{C}$ . Après chaque purification, la colonne chromatographique est chauffée à  $100^\circ\text{C}$  pendant au moins 5h. En sortie de colonne,  $\text{SF}_6$  est piégé dans deux spirales en verre refroidies à l'azote liquide (fig. 2.10) puis transféré dans un porte-échantillon pour être analysé au spectromètre de masse.

L'excès de  $\text{BrF}_5$  resté dans le tube en nickel, est transféré dans un piège rempli d'hydroxyde de potassium (KOH) afin de le convertir en acide fluorhydrique (HF) et dibrome ( $\text{Br}_2$ ) qui sont très toxiques mais moins réactifs que  $\text{BrF}_5$ . Ceci permet un meilleur stockage des molécules fluorées en vue de leur traitement dans une usine spécialisée.



**Fig. 2.11.** Purification de  $\text{SF}_6$  par chromatographie en phase gazeuse  
(BAINS-SAHOTA and THIEMENS, 1988)

## 2.8. Spectrométrie de masse

### 2.8.1. Principe

Le principe de la spectrométrie de masse est de séparer les espèces chimiques en fonction de leur rapport masse/charge.

L'analyse se déroule en quatre temps (ROUESSAC and ROUESSAC, 2004; THERMO FINNIGAN) :

- *l'ionisation* : le gaz à analyser est introduit dans la source ionique sous un vide très poussé de  $10^{-7}$  mbar, puis bombardé par un flux d'électrons produits par un fil en tungstène chauffé. Le gaz est alors chargé positivement ( $\text{O}_2$  devient  $\text{O}_2^+$  et  $\text{SF}_6$  devient  $\text{SF}_5^+$ ).
- *l'accélération* : les ions formés sont extraits de la source, accélérés jusqu'à une énergie de 10keV et focalisés par des lentilles électroniques pour former un faisceau.
- *la séparation* : le faisceau sort ensuite de la source en passant à travers une fente de 0,2 mm de largeur puis entre dans le secteur magnétique avec un angle de  $26,5^\circ$  et le traverse à  $90^\circ$ . L'intensité du champ magnétique varie et peut atteindre 0,75 Tesla. La séparation des ions se fait en fonction de leur rapport masse/charge ( $m/z$ ). La relation

entre le rapport  $m/z$  et l'intensité du champ magnétique  $H$  est :  $m/z = (r^2.H^2)/2U$ ,  $U$  étant le voltage d'accélération (variable) et  $r$ , le rayon fixe de la trajectoire de l'ion.

- *la détection* : après leur séparation, les ions frappent un détecteur qui est composé d'un ensemble de collecteurs MEMCO (Multi Element Multi Collector) qui amplifient le courant ionique très faible, le rapport des tensions fournissant directement les rapports isotopiques recherchés.

### 2.8.2. Modes d'injection

Il existe deux modes d'introduction de l'échantillon dans la source, le mode statique ou le mode en flux continu.

L'injection en flux continu consiste à mettre en ligne un chromatographe en phase gazeuse et le spectromètre de masse des rapports isotopiques, ainsi le gaz à analyser est introduit dans la source du spectromètre dans un flux d'hélium.

L'injection en mode statique s'appelle double introduction (ou « dual inlet ») et consiste à introduire une quantité de gaz pur à analyser dans la source en alternance avec un gaz standard (ou working standard) dont la composition isotopique est connue. Chaque analyse correspond à 10 alternances échantillon/gaz standard (le nombre 10 permet d'avoir une bonne statistique sur la mesure). L'analyse en double introduction est très précise car si un fractionnement isotopique se produit à l'intérieur du spectromètre de masse, cela n'aura pas d'incidence sur les valeurs isotopiques car l'échantillon et le gaz standard subissent le même traitement. Le gaz standard est calibré par rapport à des standards de références internationaux de l'Agence Internationale à l'Energie Atomique (AIEA) ou du National Institut of Standards and Technology (NIST).

Nous avons utilisé l'injection en mode double introduction car le nombre de réactions chimiques mises en œuvre pour l'analyse isotopique de l'oxygène et du soufre du sulfate est très important, et rend impossible une injection en flux continu.

### 2.8.3. Echelles de référence

#### 2.8.3.1. L'oxygène

Toutes les mesures de la composition isotopique en oxygène sont exprimées par rapport à une référence internationale qui est le Vienna-Standard Mean Ocean Water (V-SMOW). Cette référence dont les valeurs  $\delta^{17}\text{O}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  sont exactement égales à 0‰ par convention, est préparée à partir d'eau d'océan distillée, mélangée à de faibles quantités d'eaux ayant une origine différente. H. Craig qui prépara ce standard, voulait obtenir une valeur identique à celle de la référence originelle appelée Standard Mean Ocean Water (SMOW). Le SMOW est sensé représenter la composition isotopique moyenne en oxygène et hydrogène de l'océan fournissant ainsi une source inépuisable de standard, mais il n'existait pas réellement d'échantillon d'eau pouvant être désigné comme matériel de référence. Le V-SMOW est donc devenu la référence internationale après épuisement du SMOW (IAEA, 1999).

#### 2.8.3.2. Le soufre

Les valeurs isotopiques du soufre sont reportées par rapport à la référence internationale Vienna-Cañon Diablo Troilite (V-CDT). Une météorite (Cañon Diablo Troilite) avait été choisie comme matériel de référence car elle était sensée être représentative de l'abondance cosmique moyenne des isotopes du soufre, mais le CDT fut finalement totalement consommé et une nouvelle échelle de référence, V-CDT, fut établie (IAEA, 1999)

### 2.8.4. Détermination des incertitudes – mesures de standards

#### 2.8.4.1. Isotopes de l'oxygène

L'analyse des isotopes de l'oxygène s'est faite grâce à un spectromètre de masse des rapports isotopiques MAT 251 de marque Finnigan.

Si le nombre de moles de  $\text{O}_2$  de l'échantillon est inférieur à  $1\mu\text{mol}$ , il est possible de pré-concentrer l'échantillon dans un micro-volume avant d'introduire le gaz dans la source.

Il n'existe pas dans le commerce de standards possédant une anomalie isotopique qui pourraient se rapprocher de la nature de nos échantillons, aussi nous avons utilisé un standard préparé par (SAVARINO et al., 2001), dont la composition isotopique est indépendante de la

masse. Nous avons pu ainsi déterminer le rendement et la reproductibilité des mesures isotopiques obtenus après la pyrolyse de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ .

**Tableau 2.1.** Nombre de moles, rendement et mesures isotopiques successives à la pyrolyse du standard 4 sous la forme de sulfate d'argent.

Std 4	$n_{\text{initial}}$ ( $\mu\text{mol}$ )	$n_{\text{mesuré}}$ ( $\mu\text{mol}$ )	rendement (%)	$\delta^{17}\text{O}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\Delta^{17}\text{O}$ (‰)
run 1	0,5	0,3	58	17,6	26,3	4,1
run 2	2	1,4	69	18,4	27,2	4,4
run 3	2	1,5	77	17,4	25,5	4,4
run 4	3	2,5	82	16,6	25,3	3,6
run 5	3	2,3	76	17,1	26,0	3,8
run 6	4	3,0	73	18,9	28,3	4,4
run 7	5	3,2	65	19,5	28,5	4,9
run 8	5	3,5	70	16,5	25,1	3,7
run 9	6*	4,0	70	17,2	26,6	3,6
run 10	7	3,8	54	17,6	26,9	3,8
run 11	7	4,0	56	17,4	26,6	3,8
run 12	7	3,5	50	16,7	25,0	3,9
run 13	7	6,1	87	17,8	26,9	4,0
run 14	8	6,5	81	18,6	27,8	4,4
run 15	10*	9,7	97	19,6	29,1	4,7
run 16	12	10,9	91	19,2	28,2	4,7
		moyenne	72	17,9	26,8	4,1
		$\sigma$ (‰)		1,0	1,3	0,4

Les standards marqués par un astérisque ont subi strictement le même traitement que les échantillons volcaniques, c'est-à-dire la séparation du sulfate par chromatographie ionique, la conversion en sulfate d'argent puis la pyrolyse. Les autres standards ont été solubilisés dans de l'eau Millipore<sup>®</sup>, puis séchés au lyophilisateur rotatif et enfin pyrolysés.

Plusieurs tailles de standards ont été testées afin de reproduire au mieux la gamme décrite par nos échantillons. Les mesures isotopiques sont relativement reproductibles entre 0,5 et 12  $\mu\text{mol}$  de sulfate.

Lors de la pyrolyse de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , un fractionnement des isotopes de l'oxygène se produit. En effet, les atomes d'oxygène se répartissent entre  $\text{O}_2$  et  $\text{SO}_2$  et engendrent un fractionnement dépendant de la masse. Des échanges isotopiques se produisent aussi entre les molécules, lors de la pyrolyse, et affectent les valeurs  $\delta^{17}\text{O}$  et  $\delta^{18}\text{O}$ . Ce fractionnement est propre à la réaction de pyrolyse de ce système expérimental et peut être considéré comme constant, une correction



des valeurs  $\delta^{17}\text{O}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  doit alors être appliquée. La correction s'élève à +2,1‰ et +3,2‰ pour les valeurs  $\delta^{17}\text{O}$  et  $\delta^{18}\text{O}$ , respectivement.

La composition isotopique corrigée du standard 4, obtenue à partir de la moyenne de nos mesures est  $\delta^{17}\text{O} = 17,9 \pm 1,0\text{‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O} = 26,8 \pm 1,3\text{‰}$  et  $\Delta^{17}\text{O} = 4,1 \pm 0,4\text{‰}$ . Ces valeurs sont très proches de celles mesurées par (SAVARINO et al., 2001):  $\delta^{17}\text{O} = 17,8 \pm 0,2\text{‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O} = 27,0 \pm 0,3\text{‰}$  et  $\Delta^{17}\text{O} = 3,9 \pm 0,1\text{‰}$ . L'incertitude sur la valeur  $\Delta^{17}\text{O}$  est faible par rapport à celles de  $\delta^{17}\text{O}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  car les fractionnements isotopiques qui se produisent lors de la pyrolyse de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  sont dépendants de la masse et affectent peu la valeur de  $\Delta^{17}\text{O}$ .

#### 2.8.4.2. *Isotopes du soufre*

L'analyse des isotopes de l'oxygène s'est faite grâce à un spectromètre de masse des rapports isotopiques Thermofinnigan MAT 252.

La faible abondance relative des isotopes  $^{33}\text{S}$  et  $^{36}\text{S}$  rend obligatoire l'étape de pré-concentration du gaz  $\text{SF}_6$  dans un micro-volume, avant son introduction dans la source de l'IRMS afin de maximiser le signal.

Malgré la purification de  $\text{SF}_6$  par chromatographie en phase gazeuse, un bain d'éthanol refroidi à l'azote liquide à -110/-115°C, est placé sur le porte-échantillon pendant le transfert de  $\text{SF}_6$  du porte-échantillon au micro-volume pour prévenir une éventuelle contamination par un gaz indésirable et améliorer les mesures isotopiques.

La détermination des incertitudes des mesures isotopiques s'est faite grâce à un standard commercial sous la forme de sulfate d'argent qui a subi toute la préparation à l'analyse des isotopes du soufre (section 2.7.) jusqu'à l'obtention de  $\text{SF}_6$ . Les résultats sont présentés dans le tableau 2.2.

**Tableau 2.2.** Composition isotopique d'un standard commercial

$n_{\text{SO}_4^{2-}} (\mu\text{mol})$	$\delta^{33}\text{S} (\text{‰})$	$\delta^{34}\text{S} (\text{‰})$	$\delta^{36}\text{S} (\text{‰})$	$\Delta^{33}\text{S} (\text{‰})$	$\Delta^{36}\text{S} (\text{‰})$
12.2	0,71	1,35	0,84	0,02	-0,39
3.5	0,67	1,21	0,60	0,04	-0,50
std. dev. $\sigma (\text{‰})$	0,034	0,095	0,264	0,06	0,32
$2\sigma (\text{‰})$	0,07	0,19	0,53	0,12	0,64

Ce standard commercial n'a pas été calibré par rapport à un standard international, les valeurs  $\delta^{33}\text{S}$ ,  $\delta^{34}\text{S}$  et  $\delta^{36}\text{S}$  sont donc inconnues sur l'échelle internationale CDT, mais on peut noter l'absence d'anomalies isotopiques, puisque celles-ci sont indépendantes du choix référentiel. Différentes tailles de standard commercial ont été analysées pour être représentatives de nos échantillons naturels.

La durée extrêmement longue du traitement d'un échantillon a malheureusement limité le nombre d'analyse du standard commercial. Les deux mesures isotopiques du standard commercial nous ont tout de même permis d'obtenir des incertitudes sur les valeurs  $\delta^{33}\text{S}$ ,  $\delta^{34}\text{S}$  et  $\delta^{36}\text{S}$ , utilisées dans une formule de propagation des erreurs pour calculer les incertitudes de  $\Delta^{33}\text{S}$  et  $\Delta^{36}\text{S}$ . Le nombre de mesures du standard commercial peut sembler a priori faible pour estimer la variabilité expérimentale mais il est important de rappeler que le laboratoire de l'Université de Californie à San Diego maîtrise parfaitement cette analyse depuis plusieurs décennies et que ces standards ont pour fonction première de s'assurer du bon fonctionnement et de la stabilité de la chaîne d'analyse. De nombreuses mesures de V-CDT ont été faites par (RAI et al., 2005).

Par la suite, nous exprimerons les résultats à  $2\sigma$  près et lorsque l'incertitude donnée par le spectromètre de masse sera supérieure à celles exprimées dans le tableau 2.2, nous prendrons la valeur d'incertitude la plus élevée.

## 2.9. Références bibliographiques

- Bains-Sahota S. K. and Thiemens M. H. (1988) Fluorination of Sulfur Tetrafluoride, Pentafluorosulfur Chloride, and Disulfur Decafluoride to Sulfur Hexafluoride for Mass Spectrometric Isotope Ratio Analysis. *Analytical Chemistry* **60**, 1084-1086.
- Bernard S. (2004) Evolution temporelle du méthane et du protoxyde d'azote dans l'atmosphère: Contrainte par l'analyse de leurs isotopes stables dans le névé et la glace polaires, Université Joseph Fourier.
- Cadle R. D., Kiang C. S., and Louis J. F. (1976) The global scale dispersion of the volcanic clouds from major volcanic eruptions *Journal of Geophysical Research* **81**, 3125-3132.
- Castellano E., Becagli S., Hansson M., Hutterli M., Petit J. R., Rampino M. R., Severi M., Steffensen J. P., Traversi R., and Udisti R. (2005) Holocene volcanic history as recorded in the sulfate stratigraphy of the European Project for Ice Coring in Antarctica Dome C (EDC96) ice core. *Journal of Geophysical Research* **110**(D06114).
- Cole-Dai J. and Mosley-Thompson E. (1999) The Pinatubo eruption in South Pole snow and its potential value to ice-core paleovolcanic records. *Annals of Glaciology* **29**, 99-105.
- Epica community members. (2004) Eight glacial cycles from an Antarctic ice core. *Nature* **429**, 623-628.
- Ferron F. A. (2004) Isotopie du soufre ( $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ) dans l'aérosol d'Australie et les neige et glace des Andes et d'Antarctique - Contribution à la compréhension du cycle du soufre dans l'hémisphère Sud, Université Joseph Fourier - Grenoble I.
- Forrest J. and Newman L. (1977) Silver-110 Microgram Sulfate Analysis for the Short Time Resolution of Ambient Levels of Sulfur Aerosol. *Analytical Chemistry* **49**(11), 1579-1584.
- Gao X. and Thiemens M. H. (1991) Systematic study of sulfur isotopic composition in iron meteorites and the occurrence of excess  $^{33}\text{S}$  and  $^{36}\text{S}$ . *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, 2671-2679.
- Gao X. and Thiemens M. H. (1993) Variations of the isotopic composition of sulfur in enstatite and ordinary chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 3171-3176.
- Gonfiantini R., Stichler W., and Rozanski K. (1995) Standards and intercomparison materials distributed by the International Atomic Agency for stable isotopes measurements **IAEA TECDOC-825**.
- Hulston J. R. and Thode H. G. (1965a) Cosmic-Ray-Produced  $\text{S}^{36}$  and  $\text{S}^{33}$  in the metallic phase of iron meteorites. *Journal of Geophysical Research* **70**(18), 4435-4442.

- Hulston J. R. and Thode H. G. (1965b) Variations in the  $S^{33}$ ,  $S^{34}$ , and  $S^{36}$  contents of meteorites and their relation to chemical and nuclear effects. *Journal of Geophysical Research* **70**(14), 3475-3484.
- IAEA. (1999) *Intenden use of the IAEA Reference Materials Part II: Examples on reference materials certified for stable isotope composition. In the use of matrix reference in environmental analytical processes.*
- Krueger A. J., Walter L. S., Bhartia P. K., Schneltzler C. C., Krotkov N. A., Sprod I., and Bluth G. J. S. (1995) Volcanic sulfur dioxide measurements from the total ozone mapping spectrometer instruments. *Journal of Geophysical Research* **100**(D7), 14057-14076.
- Legrand M. and Delmas R. J. (1984) The ionic balance of Antarctic snow: A10-year detailed *Atmospheric Environnement* **18**(9), 1867-1874.
- Legrand M. and Delmas R. J. (1987) A 220-year continuous record of volcanic  $H_2SO_4$  in the Antarctic ice sheet. *Nature* **327**, 671-676.
- Legrand M., Feniet-Saigne C., Saltzman E. S., Germain C., Barkov N. I., and Petrov V. N. (1991) Ice-core record of oceanic emissions of dimethylsulphide during the last climate cycle. *Nature* **350**, 144-146.
- Patris N. (1999) *Isotopie du soufre dans les glaces polaires et les aérosols marins*, Paris 7 - Denis Diderot.
- Patris N., Delmas R. J., and Jouzel J. (2000) Isotopic signatures of sulfur in shallow Antarctic ice cores. *Journal of Geophysical Research* **105**(D6), 7071-7078.
- Rai V. K., Jackson T. L., and Thiemens M. H. (2005) Photochemical Mass-Independent Sulfur Isotopes in Achondritic Meteorites. *Science* **309**, 1062-1065.
- Rouessac F. and Rouessac A. (2004) *Analyse chimique: Méthodes et techniques instrumentales modernes 6e edition*. Dunod.
- Savarino J., Alexander B., Darmohusodo V., and Thiemens M. H. (2001) Sulfur and Oxygen Isotope Analysis of Sulfate at Micromole Levels Using a Pyrolysis Technique in a Continuous Flow System. *Analytical Chemistry* **73**, 4457-4462.
- Thermo Finnigan. *Operating Manual MAT 253*.
- Udisti R., Becagli S., Benassai S., De Angelis M., Hansson M., Jouzel J., Schwander J., Steffensen J. P., Traversi R., and Wolff E. (2004) Sensitivity of chemical species to climatic changes in the last 45 kyr as revealed by high-resolution Dome C (East Antarctica) ice-core analysis. *Annals of Glaciology* **39**.



## *Chapitre III*

### *Evolution temporelle des anomalies isotopiques de l'oxygène et du soufre dans les sulfates volcaniques de l'Agung et du Pinatubo*

#### **3.1. Introduction**

Les éruptions volcaniques de l'Agung (8°S, 115°E, Mars 1963) et du Pinatubo (15°N, 120°E, Juin 1991) sont les plus importantes des 50 dernières années. Les deux volcans sont situés dans la même zone géographique de part et d'autre de l'équateur. Ces éruptions étant récentes, les dépôts de sulfate issus de ces volcans sont facilement accessibles dans la neige d'Antarctique, et permettent de mener une étude temporelle des anomalies isotopiques du soufre et de l'oxygène.

Après une brève description de ces éruptions volcaniques, nous exposerons le profil d'ions sulfate puis l'étude temporelle de l'anomalie isotopique du soufre. Ce chapitre reprend en intégralité un article accepté par la revue Science, mais il s'agit de la version soumise car à l'heure où cette thèse est imprimée, les corrections n'ont pas été faites. Enfin, nous terminerons par l'étude temporelle de l'anomalie isotopique de l'oxygène suivie d'une conclusion qui soulignera les points importants de ce chapitre.

## 3.2. Description des éruptions volcaniques de l'Agung et du Pinatubo

### 3.2.1. L'Agung

Le volcan Agung est situé à Bali. Sa dernière éruption de mars 1963 a injecté  $12 \times 10^{12} \text{g}$  (Tg) de  $\text{SO}_2$  directement dans la stratosphère (CADLE et al., 1976). A cette époque, les observations satellitaires n'étant pas encore développées, les mesures se faisaient depuis le sol ou dans l'atmosphère. L'objectif premier était de suivre l'évolution et le déplacement du nuage volcanique. L'altitude atteinte par le nuage a été estimée à 22-23km, mais différentes techniques telles que des mesures optiques à partir du sol ou des photographies prises lors de vols à haute altitude fournissent des données possédant une grande variabilité (DYER and HICKS, 1968). La plupart des sites d'observation étaient situés dans l'hémisphère Nord alors que le nuage volcanique de l'Agung s'est principalement développé dans l'hémisphère Sud (CASTLEMAN et al., 1974; DYER and HICKS, 1968), ce qui n'a pas favorisé les mesures.

Des mesures optiques, faites à  $38^\circ\text{S}$ , ont montré que le rayonnement diffus (= rayons diffractés et réfléchis par les nuages ou gaz atmosphériques) avait doublé en juillet-août 1963, tandis que le rayonnement direct (= éclairage énergétique solaire contenu dans l'angle solide limité au disque solaire et parvenant sur une surface perpendiculaire à l'axe de cet angle solide) avait diminué de 24% pendant cette période par rapport au niveau de bruit de fond. Le rayonnement total (= ensemble des rayonnements émis par le Soleil) affichait une légère diminution en juillet-août 1963 par rapport aux mesures faites avant l'éruption, laissant suggérer une augmentation de la diffusion du rayonnement incident (DYER and HICKS, 1968). La turbidité (= caractéristique de l'atmosphère à contenir des matières en suspension et/ou des composés chimiques qui en atténuent la transparence) de l'atmosphère quant à elle, avait augmenté d'un facteur 20 à la fin de l'année 1963 (VOLZ, 1965).

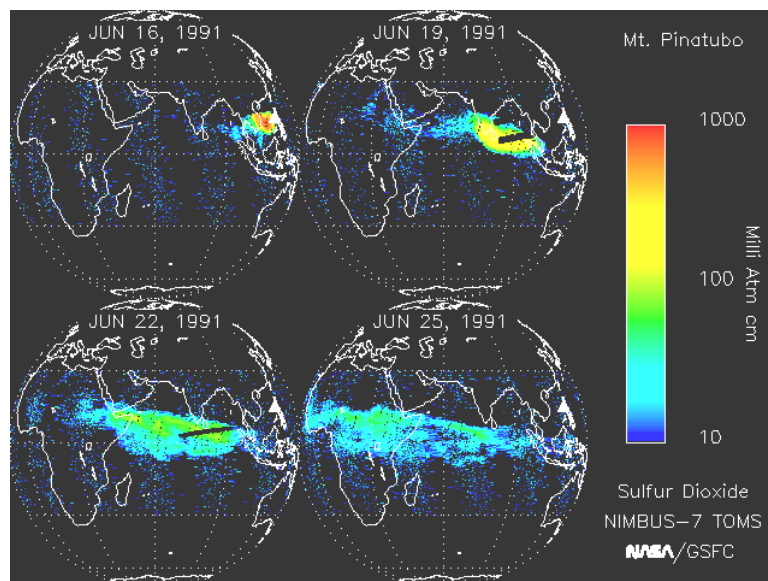
Une étude des aérosols collectés dans l'hémisphère Sud à 20 km d'altitude (MOSSOP, 1964) a permis de montrer que leur concentration avait été multipliée par 20 entre le 25<sup>ème</sup> et le 72<sup>ème</sup> jours après l'éruption à une latitude comprise entre  $15$  et  $35^\circ\text{S}$ . Le maximum de la concentration d'aérosols était atteint au 72<sup>ème</sup> jour suivant l'éruption entre  $15$  et  $35^\circ\text{S}$ , et au 135<sup>ème</sup> jour entre  $40$  et  $45^\circ\text{S}$ .

Le « Health and Safety Laboratories of the Atomic Energy Commission » et le département de la Défense américain, ont également prélevé des aérosols stratosphériques à  $40^\circ\text{S}$  et à différentes altitudes pendant une dizaine d'années de 1962 à 1971. La composition isotopique en  $^{34}\text{S}$  de ces échantillons a été analysée (CASTLEMAN et al., 1973; CASTLEMAN et al., 1974), ces données sont discutées dans le paragraphe 3.4.

### 3.2.2. Le Pinatubo

Le volcan Pinatubo est situé aux Philippines. Le 15 juin 1991, il a injecté  $17 \times 10^{12}$  g (Tg) de  $\text{SO}_2$  directement dans la stratosphère (KRUEGER et al., 1995) et a provoqué une diminution de  $-0,5^\circ\text{C}$  de la température de la troposphère (MC CORMICK et al., 1995). Le nuage volcanique s'est étendu entre 20 et 27km d'altitude (MC CORMICK and VEIGA, 1992). L'éruption du Pinatubo a bénéficié du développement des techniques d'observations satellitaires et du lidar fournissant une base de données considérable sur l'évolution du nuage volcanique.

Les quantités de  $\text{SO}_2$  émises par le volcan ont été estimées grâce à l'instrument TOMS (Total Ozone Mapping Spectrometer) installé à bord du satellite Nimbus-7. La première mission de TOMS était de mesurer les concentrations d'ozone dans l'atmosphère, mais celles-ci étaient anormalement élevées après l'éruption du volcan El Chichòn en 1982, il est alors apparu que le  $\text{SO}_2$  causait des interférences car les spectres d'absorption de  $\text{SO}_2$  et de l'ozone sont très similaires. Des algorithmes ont par la suite permis d'obtenir à la fois les concentrations d'ozone et de dioxyde de soufre (BLUTH et al., 1992).



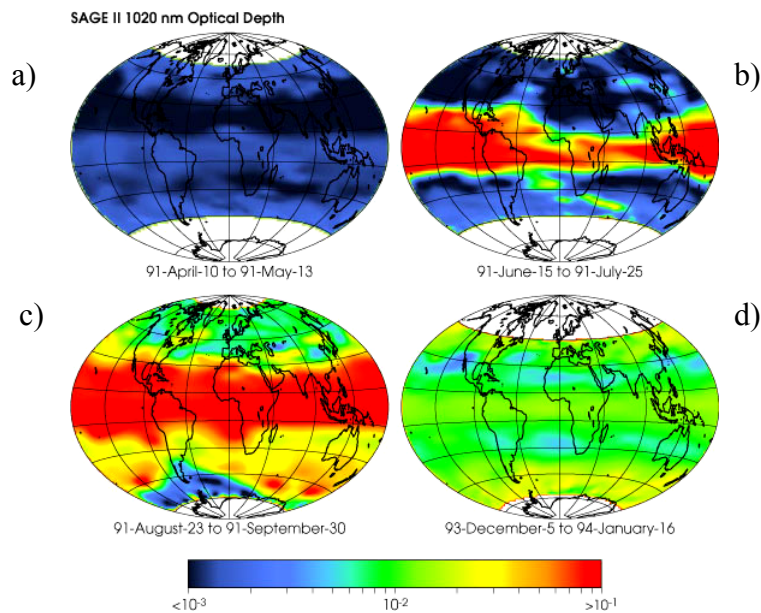
**Fig. 3.1.** Evolution du nuage de  $\text{SO}_2$  observée par le satellite TOMS après l'éruption volcanique du Pinatubo entre le 16 et le 25 juin 1991.

Les observations de TOMS ont montré que le nuage de  $\text{SO}_2$  avait encerclé la Terre en 22 jours et son déplacement latitudinal s'est opéré à une vitesse approximative de  $21 \text{ m s}^{-1}$ . Cette vitesse a atteint  $35 \text{ m s}^{-1}$  durant les 3 premiers jours qui ont suivis l'éruption (BLUTH et al.,



1992). La concentration de dioxyde de soufre avait fortement diminué au bout d'un mois (BLUTH et al., 1992) et était presque nulle après trois mois (READ et al., 1993), l'oxydation en acide sulfurique a donc été rapide, permettant de déduire la concentration du principale agent oxydant, le radical OH (BEKKI and PYLE, 1994; READ et al., 1993).

L'observation du nuage volcanique maintenant constitué d'acide sulfurique condensé sous forme d'aérosols, s'est poursuivie par des instruments installés à bord de satellites, tels que SAGE II (Stratospheric Aerosol and Gas Experiment II) ou ISAMS (Improved Stratospheric and Mesospheric Sounder). SAGE II a permis d'établir le profil d'extinction des aérosols (= mesure de la fraction de diminution du rayonnement par unité de longueur) dans le visible et le proche infra-rouge, et a montré que la concentration maximale d'aérosols était atteinte trois mois après l'éruption. ISAMS a rempli la même fonction mais en mesurant les concentrations de  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  (LAMBERT et al., 1997).



**Fig. 3.2.** Evolution du nuage d'aérosols observé par SAGE II. a) avant l'éruption, b) quelques jours après l'éruption, c) 2 mois après l'éruption, d) 2,5 ans après l'éruption

Le nuage d'aérosols s'est déplacé de l'équateur vers 10°S lors des 15 premiers jours suivant l'éruption, puis a occupé la zone entre 20°S à 30°N en quelques semaines (fig. 3.2.) avant de couvrir l'ensemble de la Terre (STOWE et al., 1992). Deux ans et demi après l'éruption, la concentration en aérosols n'avait toujours pas retrouvé le niveau précédant l'éruption (fig. 3.2., a et d).

Une diminution de 2 à 3% de la concentration d'ozone a aussi été observée par TOMS (GLEASON et al., 1993). En effet, les aérosols sont le siège de réactions hétérogènes qui

favorisent l'activation d'espèces chimiques nitrées ou chlorées responsables de la destruction de l'ozone.

Une littérature abondante existe sur cet événement, notamment sur l'impact climatique mais n'entre pas directement dans notre champ d'étude et n'est donc pas développée ici. Le lecteur pourra se référer au travail synthétique de (MC CORMICK et al., 1995) pour un complément d'information.

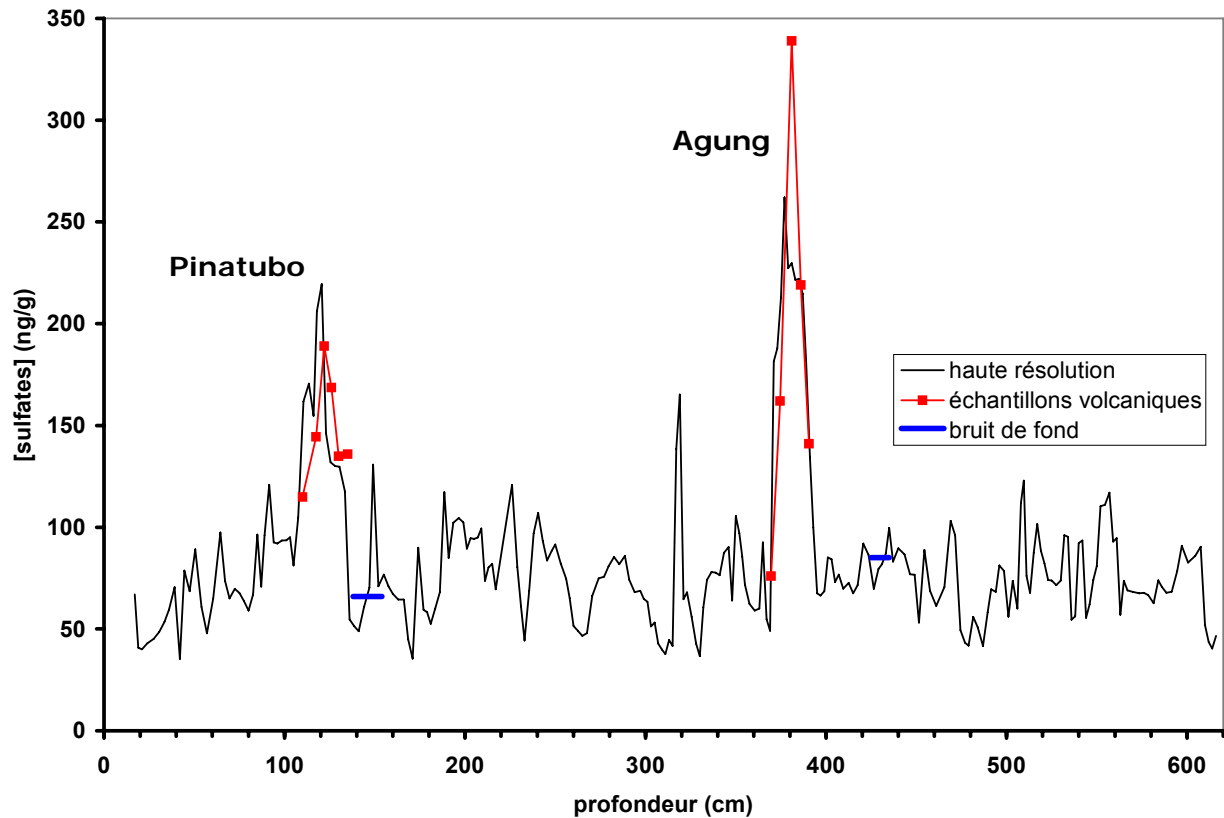
### **3.3. Profil d'ion sulfate**

L'analyse en chromatographie ionique des aliquots issus de l'échantillonnage à haute résolution (chapitre 2, paragraphe 2.3.1.) du puits de Dôme C, a permis de repérer les éruptions volcaniques de l'Agung et du Pinatubo (fig. 3.3., courbe noire).

Le signal volcanique de l'Agung se situe dans la zone de profondeur 369-399cm tandis que celui du Pinatubo s'étend de 105 à 141cm, lors du prélèvement de janvier 2004. Le pic du Pinatubo est anormalement large mais ceci s'explique par l'interférence causée par l'éruption volcanique du Cerro Hudson en août 1991. Ce volcan situé à 46°S, 73°W, a injecté  $2 \times 10^{12}$  g de SO<sub>2</sub> au-dessous de 14 km d'altitude ce qui correspond à la haute troposphère - basse stratosphère. (DOIRON et al., 1991). Même si l'éruption du Cerro Hudson s'est produite après celle du Pinatubo, le nuage volcanique du Cerro Hudson a atteint l'Antarctique en premier car ce volcan est situé au Sud du Chili et est donc très proche du continent Antarctique (COLE-DAI and MOSLEY-THOMPSON, 1999; LEGRAND and WAGENBACH, 1999). Les signaux volcaniques du Pinatubo et du Cerro Hudson ne sont pas distincts à Dôme C car le taux d'accumulation de neige à Dôme C (10cm.an<sup>-1</sup>) ne permet pas la séparation de ces deux événements. L'augmentation de la concentration en ions sulfates entre 105 et 141 cm de profondeur correspond donc aux signaux du Cerro Hudson et du Pinatubo.

Ainsi, grâce au profil d'ions sulfates à haute résolution temporelle, les échantillons de 3 à 4 kg de neige utilisés pour l'analyse isotopique et contenant les signaux volcaniques des deux éruptions étudiées ont pu être facilement identifiés (fig. 3.3., courbe rouge).

Deux échantillons ne contenant pas de sulfates volcaniques ont été prélevés avant le début du dépôt de sulfates de l'Agung et du Pinatubo (segments bleus).



**Fig. 3.3.** Profil d'ions sulfate à partir de l'échantillonnage haute-résolution (courbe noire), des échantillons volcaniques utilisés pour l'analyse isotopique de plus faible résolution temporelle (courbe rouge), et des deux échantillons de bruit de fond précédant les éruptions (les intervalles de prélèvement sont représentés par les segments bleus)

### 3.4. Evolution temporelle de l'anomalie isotopique du soufre

Ce travail a fait l'objet de la rédaction d'un article, qui est directement inséré dans ce paragraphe. Les figures ont été placées dans les zones de texte où elles étaient citées. L'annexe contenant les mesures isotopiques, les corrections des données et les commentaires, est placée à la fin de l'article.

**Mass-independent sulfur isotopic compositions in cataclysmic volcanic eruptions: the ice core record**

Melanie Baroni <sup>1</sup>, Joel Savarino <sup>1</sup>, Mark H. Thiemens <sup>2</sup>, Robert J. Delmas <sup>1</sup>

(1) CNRS/Université Joseph Fourier Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, St. Martin d'Hères, FRANCE

(2) University of California, San Diego, Department of Chemistry and Biochemistry, La Jolla, CA, USA

**Abstract:**

Observed mass-independent sulfur isotopic composition ( $\Delta^{33}\text{S}$ ) of the Agung (March 1963) and Pinatubo (June 1991) volcanic sulfates recorded in the Antarctic snow has identified a common mechanism for stratospheric events.  $\Delta^{33}\text{S}$  changes in sign with time and goes from an initial positive component followed by a negative value. All  $\Delta^{33}\text{S}$  signatures are created during  $\text{SO}_2$  photochemical reaction, before its oxidation to  $\text{H}_2\text{SO}_4$  within a month, underlying a fast process. The reproducibility of the results for two stratospheric events shows that  $\Delta^{33}\text{S}$  is a reliable tracer to assess and constrain processes involved during stratospheric volcanism. These observations are intended to serve as basis to understand the  $\Delta^{33}\text{S}$  origin in nature and determine the chemical and climatic impact of cataclysmic events.

Plinian volcanic eruptions are one of the most distinctive and massive terrestrial processes. They dramatically modify climate for several years by injecting large amounts of dust and gases such as  $\text{SO}_2$  directly into the stratosphere. As such, study of their impact is a unique test of atmospheric chemical sensitivity. The sulfuric acid layer formed from  $\text{SO}_2$  oxidation within about one month for moderate eruptions (1, 2), reflects solar radiation and alters the radiative properties of the atmosphere with a resultant cooling of the global troposphere (1). The development of satellite observations (3) or lidar use (1) allows monitoring of recent volcanic events but this database is insufficient to be representative of all past eruptions (1). It remains difficult to include volcanic events as a climatic forcing parameter to understand past climates and predict the impact of future eruptions. Furthermore, the measurements are of utility in evaluation of perturbations to global climate by natural or anthropogenic events. An important step in understanding the climatic impact of volcanic events of different sizes is to enhance

resolution of the chemical processes linked to stratospheric eruptions. During such events, the chemical composition of the atmosphere is drastically perturbed, especially the sulfur budget and depends upon parameters such as eruption strength, sulfur loading, altitude of the volcanic plume, latitude of the volcano, and time of year.

To date, only sulfate concentrations in ice core have provided sufficiently chemically detailed information of the historical record of past volcanism (*1*) though such records are restricted in interpretative value. Here we report mass-independent sulfur isotopic composition of volcanic sulfate which provides new insight into atmospheric chemical processes associated with cataclysmic volcanism.

Mass-dependent isotopic fractionation processes are governed by relative mass differences between the four sulfur isotopes and are described by  $\delta^{33}\text{S} \approx 0.515 \delta^{34}\text{S}$  and  $\delta^{36}\text{S} \approx 1.91 \delta^{34}\text{S}$ . The deviation from the two mass-dependent relationships is termed mass-independent fractionation (MIF) and quantified by  $\Delta^{33}\text{S} = \delta^{33}\text{S} - 1000 * [(1 + \delta^{34}\text{S}/1000)^{0.515} - 1]$  and  $\Delta^{36}\text{S} = \delta^{36}\text{S} - 1000 * [(1 + \delta^{34}\text{S}/1000)^{1.91} - 1]$ . MIF exists when  $\Delta^{33}\text{S} \neq 0 \pm 0.12\text{‰}$  ( $2\sigma$ ) and  $\Delta^{36}\text{S} \neq 0 \pm 0.64\text{‰}$  ( $2\sigma$ ) (*4*). Sulfur isotopic anomalies have been found in Archean sulfide and sulfate minerals older than 2 Gyr (*5, 6*) but not in younger rocks. The disappearance of sulfur mass-independent fractionation after 2 Gyr suggests a change in the sulfur cycle correlated with oxygenation of the atmosphere. The formation of an ozone layer shielding UV light and consequently related photochemical reactions on volcanic and sulfur-bearing species is thought to be the cause of such radical change in sulfur isotopic composition in the Archean atmosphere (*5, 6*). A wavelength dependency of the mass-independent sulfur isotope fractionation has been postulated (*5*) and  $\text{SO}_2$  photolysis experiments conducted at different wavelengths have amplified this hypothesis (*7*). The sulfur isotopic anomaly is generated by UV light shorter than 310nm, which is available only in the stratosphere in the present atmosphere. Sulfur MIF has been reported in tropospheric aerosols (*8*) and attributed to stratospheric input of sulfates into the troposphere. Stratospheric volcanic eruptions offer a better opportunity to study sulfur mass-independent fractionation in a natural atmosphere as large quantities of  $\text{SO}_2$  are directly injected into the stratosphere and the sulfate is deposited and stably preserved in Antarctic snow. Pinatubo (1991) and 1259AD volcanic records in ice-cores exhibit significant sulfur isotopic anomalies, contrary to the Cerro Hudson (1991) (*9*) which was a high tropospheric event (*10*).

The mechanism responsible for the sulfur isotopic anomaly formation is still under discussion. A recent model study (*11*) predicts a  $\Delta^{33}\text{S}$  change in sign over time which provides a testable theoretical framework for production of the isotopic anomalies from

volcanic events.

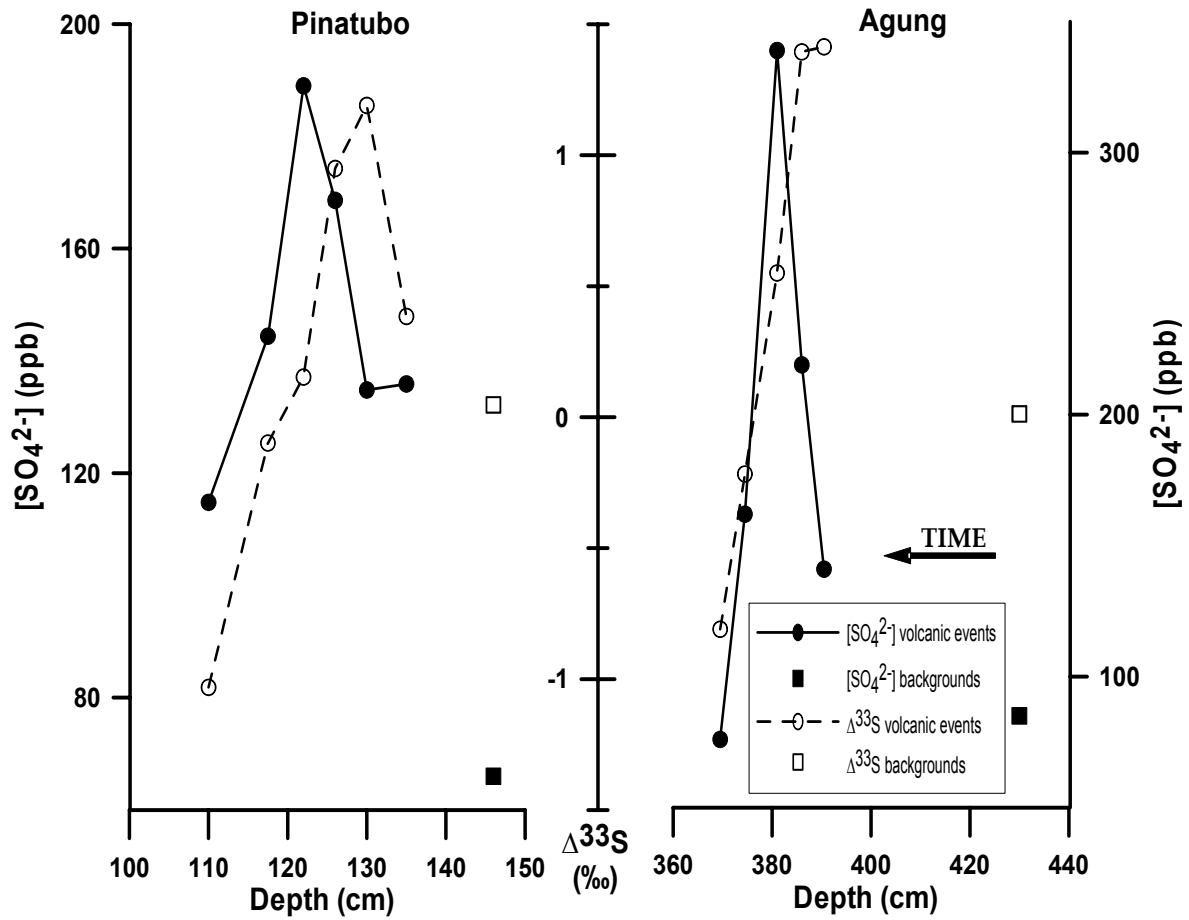
In order to document and characterize the sulfur isotopic anomaly of stratospheric eruptions, we studied the two most important events of the last 50 years with a high time resolution. The Agung (8°S, 115°E, March 1963) and the Pinatubo (15°N, 120°E, June 1991) eruptions injected 12 and 17 Tg of SO<sub>2</sub> directly into the stratosphere (12, 13) to an altitude up to 22-23km and 20-27km (14, 15), respectively. They exhibit similar characteristics as both were located close to the equator and erupted approximately at the same time of year.

The Agung sulfate deposition over the Antarctic Plateau initiated by the end of 1963 (16) and lasted 1.3 year (17) while the Pinatubo sulfate was deposited from mid-1992 to mid-1994 (17).

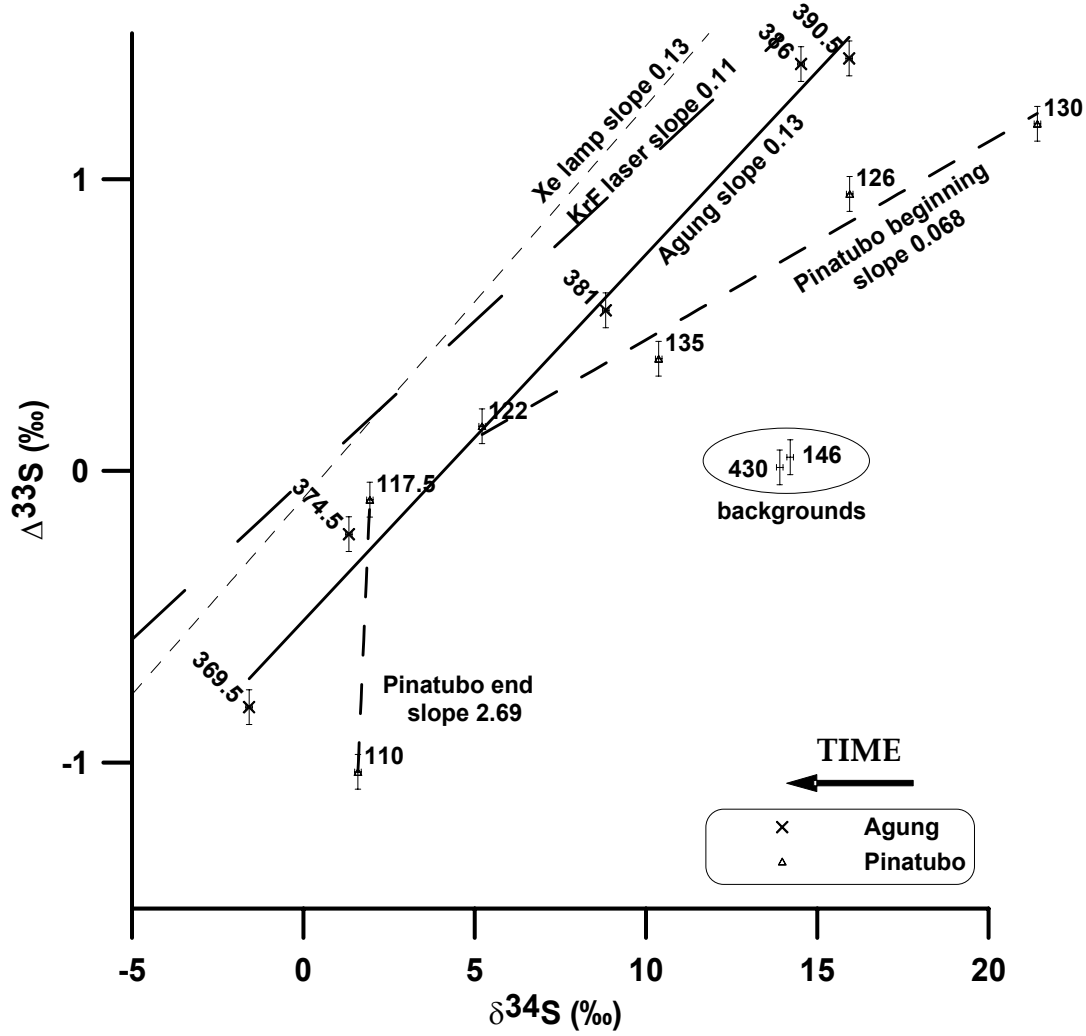
A 6m deep snow pit was dug in Dome C (75°S, 123°E, East Antarctica) in December 2003 and sampled at a 4-5cm resolution, representing approximately two to three samples per year. Each snow sample was melted and after ion chromatography separation, the sulfates were isolated, pre-concentrated and converted to SF<sub>6</sub> for isotopic analysis (4, 18, 19).

Background samples containing no volcanic sulfate were taken just before the two eruptions. These samples do not possess any sulfur isotopic anomaly (fig. 1, 2) as expected for an unperturbed atmosphere. Sulfate deposited in Dome C snow is predominantly biogenic (16) and formed in the troposphere where no photochemistry of SO<sub>x</sub> (= SO, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>) is involved. Even if the Pinatubo eruption injected more SO<sub>2</sub> into the stratosphere than Agung, the sulfate flux measured in the Dome C snow is lower for the former, showing differences during the transport (20). The Agung plume mostly resided in the Southern Hemisphere (14, 21) while the Pinatubo event was spread through both Hemispheres.

The Agung and Pinatubo eruptions show strikingly similar results. In both cases the maximum sulfur isotopic anomaly occurs before the maximum sulfate concentration (fig. 1). We observed a stable  $\Delta^{33}\text{S}$  for approximately a half year and close to 1‰ in the isotopic anomaly (the isotopic values are corrected with the background, see supporting material). After this time, the sulfur isotopic anomaly begins to decrease, and passes through 0 approximately one year after the beginning of the sulfate deposition and is negative and close to -1‰ at the end of the time period.  $\delta^{34}\text{S}$  values for both Agung and Pinatubo events also possess an identical range (fig.2). The decrease of  $\Delta^{33}\text{S}$  from positive to negative values is accompanied by a significant decrease of  $\delta^{34}\text{S}$  with time.



**Fig. 1.** Plot of sulfate concentrations (black-filled points) and  $\Delta^{33}\text{S}$  (open points) as a function of depth and by extension as a function of time for both the Agung and the Pinatubo volcanic eruptions (circles). Squares represent isotopic and concentration background data. The maximum  $\Delta^{33}\text{S}$  precedes the maximum sulfate concentration. The  $\Delta^{33}\text{S}$  value changes in sign with time starting with a positive phase.



**Fig. 2.** Plot of  $\Delta^{33}\text{S}$  vs.  $\delta^{34}\text{S}$  for both the Agung and the Pinatubo eruptions and comparison with SO<sub>2</sub> photolysis experiments conducted at different wavelengths<sup>7</sup>. The numbers associated to the points are the depths. Error bars ( $2\sigma$ ) are indicated on the graph. The point at a 135cm depth can be neglected because of the bias created by the Cerro Hudson eruption. The  $\Delta^{33}\text{S}$  change in sign with time is accompanied by a decrease of the  $\delta^{34}\text{S}$  values.

During the beginning of the Pinatubo eruption (depth = 135cm), the  $\Delta^{33}\text{S}$  and  $\delta^{34}\text{S}$  values (fig. 2) are low with respect to the Agung profile. These values are the result of a mass-dependent process caused by the input from the Cerro Hudson (46°S, 73°W) eruption. This volcano erupted in August 1991 and injected 2Tg of SO<sub>2</sub> below 14km altitude (10) which corresponds to the high troposphere-low stratosphere. At this altitude UV radiation is insufficient to create an isotopic anomaly, consequently the sulfate is mass dependent, as demonstrated by



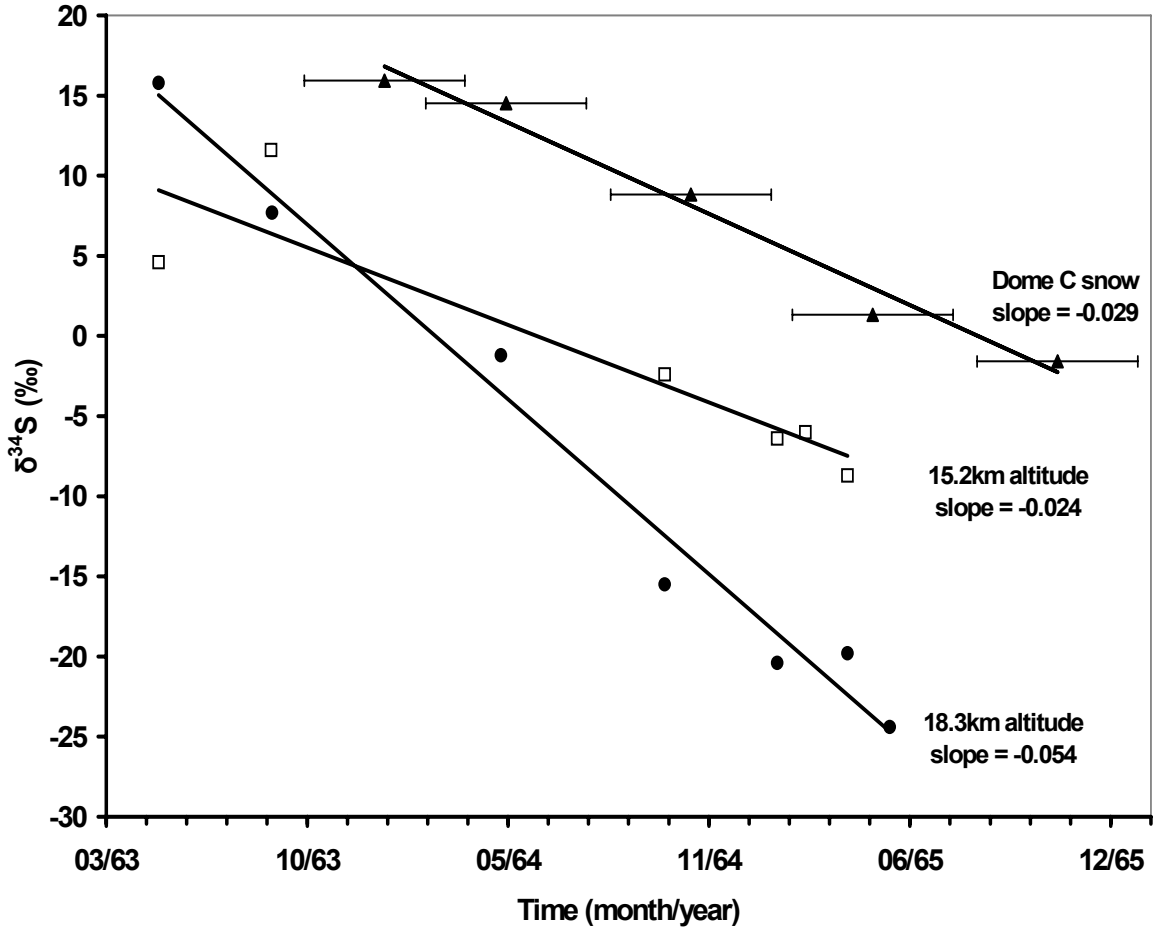
measurements of the Cerro Hudson sulfate recorded in the South Pole snow (90°S, 102°W) which exhibits a near-zero  $\Delta^{33}\text{S}$  and a  $\delta^{34}\text{S}$  of +5.60‰ (9). Because of its geographic location, the Cerro Hudson plume reached the Antarctica before Pinatubo (17, 20) and the sulfate deposition lasted from the end of 1991 to mid-1992 (17). The two volcanic signals are not separated in Dome C because of the low snow accumulation rate ( $\sim 10\text{cm}\cdot\text{year}^{-1}$ ) at this site. As a result, the  $\Delta^{33}\text{S}$  and  $\delta^{34}\text{S}$  values equal to +0.39‰ and +10.37‰, respectively correspond to the Pinatubo signal lowered by the Cerro Hudson contribution.

In order to estimate the mean sulfur isotopic composition of sulfate recorded in the snow during the volcanic deposition, we utilized a weighted average. The  $\delta^{34}\text{S}$  and  $\Delta^{33}\text{S}$  mean values are equal to +9.57‰, +0.70‰ and +9.29‰, +0.29‰, for Agung and Pinatubo, respectively. For Pinatubo, the point at a depth of 135cm is not taken into account because of the Cerro Hudson mass-dependent contribution. These calculations allow comparison with measurements obtained at South Pole (9, 22). The Agung  $\delta^{34}\text{S}$  mean signal measured at South Pole (22) is estimated to be  $2.7\pm 1.1\text{‰}$ , however this value is low compared to our calculation. This difference is difficult to explain but the Pinatubo can provide some elements for evaluation. The Pinatubo  $\delta^{34}\text{S}$  and  $\Delta^{33}\text{S}$  values at Dome C are lower than the ones measured at South Pole which were +10.89‰ and +0.67‰, respectively (9). The South Pole measurements were made only during the first year of sulfate deposition (23), and we know that during this period the isotopic anomaly is positive and the sulfur isotopic composition is enriched in heavy isotopes compared to the end. Consequently, fractional analysis of the South Pole Pinatubo record can give higher values compared to what they would be if the total sulfate deposition was analyzed. Restricting our calculation of the weighted mean to the same chronology, we obtain 13.12‰ and 0.69‰ for the  $\delta^{34}\text{S}$  and  $\Delta^{33}\text{S}$  values, respectively, which compares quite well with the South Pole measurements. The high time resolution study of sulfur isotopic composition underscores the importance of the sampling step in the interpretation of the data. The sulfur isotopic composition changes in time and demonstrates that strategy of sampling is a determinant factor in fixing measured values. The 1259 unknown event (UE) is the only event that exhibits a  $\Delta^{33}\text{S} < 0$  in the snow (9). The opposition in sign of Pinatubo and 1259 UE was first attributed to eruption specific dynamics (9) but it is probably the result of sampling differences. A recent measurement of the 1259 UE sulfate recorded in Dome C which exhibits a  $\Delta^{33}\text{S}$  value of +0.27‰ further support this (24).

The lithospheric sulfur reservoir of the volcano does not possess any sulfur isotopic anomaly and consequently mass-balance imposes the condition that when a positive  $\Delta^{33}\text{S}$  is created in the stratosphere, a negative  $\Delta^{33}\text{S}$  is also generated in comparable material amount. We

effectively observe a  $\Delta^{33}\text{S}$  sign change but the budget for both eruptions is significantly different than 0, probably because a portion of sulfate is lost prior to reaching Antarctica. The signal loss seems to affect preferentially the negative  $\Delta^{33}\text{S}$  component as the snow budget shows a positive average value.

The isotopic evolution of the volcanic sulfate is significant. For Agung, the  $\delta^{34}\text{S}$  fractionation attains 17.5‰ between the beginning and end of the eruption. Such larger fractionations were also observed in stratospheric aerosols at 40°S after the Agung eruption (21). The aerosol measurements were reported from October 1962 to August 1971, but we focus on the period covering the Agung eruption (May 1963 to June 1965). In May 1963, the Agung eruption is over and nearly all  $\text{SO}_2$  emitted had already oxidized to  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . The slopes of  $\delta^{34}\text{S}$  as a function of time (fig 3) show that the isotopic fractionation was more important at 18.3km than at 15.2km altitude, suggesting a gradient in isotopic composition with altitude. The slope obtained in the Dome C snow is very close to the one represented by the sulfates at 15.2km altitude. We deduce from the similarity between stratospheric aerosols and sulfates deposited in the snow that transport from the tropopause to the ground and depositional effects do not change the  $\delta^{34}\text{S}$  significantly. Moreover, the sulfates were measured at different latitudes (40°S for stratospheric aerosols and 75°S for snow samples) suggesting that no isotopic fractionation occurs during the transport into the stratosphere. The fractionation that is observed as a function of time was attributed to an inverse kinetic isotope effect, where  $^{34}\text{SO}_2 + \text{OH}$  reacts faster than  $^{32}\text{SO}_2 + \text{OH}$ , producing enriched  $^{34}\text{S}$  first, followed by gradually depleted aerosols with time (21, 25). This process is mass-dependent and thus will only alter  $\delta^{34}\text{S}$  and not  $\Delta^{33}\text{S}$ . Since  $\delta^{34}\text{S}$  does not seem to undergo fractionation during transport, we may extrapolate this statement to the isotopic sulfur anomaly as  $\Delta^{33}\text{S}$  and  $\delta^{34}\text{S}$  are linearly correlated (fig. 2). Consequently,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  does not appear to undergo any process that alters its sulfur isotopic composition during transport and subsequently its mass-independent composition. The most plausible reaction scenario is that the sulfur isotopic anomaly is generated from  $\text{SO}_2$  before its oxidation to  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



**Fig.3.** Plot of  $\delta^{34}\text{S}$  as a function of time after the Agung eruption. Comparison between the stratospheric aerosols measured at 15.2 (open squares) and 18.3km to 19.2km (black-filled points) of altitude at 40°S <sup>21</sup> and the sulfates recorded in the Dome C (75°S) snow (black-filled triangles) (this work). The age used for Agung signal recorded in the Dome C snow is based on a snow accumulation of 10cm.year<sup>-1</sup>.

Sulfur dioxide photodissociation below 220nm ( $\text{SO}_2 + h\nu = \text{SO} + \text{O}$ ) accounts for the sulfur MIF in the Archean anoxic atmosphere (11, 26), but not in today's atmosphere as SO rapidly reacts with  $\text{O}_2$  to re-produce  $\text{SO}_2$  (9, 11).  $\text{SO}_2$  photooxidation ( $\text{SO}_2^* + \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{SO}$ ) has been proposed as a mechanism to generate the observed sulfur isotopic anomaly (9). Excited  $\text{SO}_2$  can react with ground state  $\text{SO}_2$  when its number densities are anomalously high, such as in the case of the first weeks subsequent to a massive volcanic eruption. This reaction may occur at lower altitudes of the stratosphere compared to  $\text{SO}_2$  photodissociation if the  $\text{SO}_2$  plume remains optically thin in the UV window  $260 < \lambda < 340\text{nm}$ . Laboratory experiments

have also clearly demonstrated the ability of photolysis at these wavelengths to produce sulfur MIF species (7). Moreover, the creation of two reservoirs composed of  $\text{SO}_2$  and  $\text{SO}_3$  which can carry sulfur of opposite MIF sign is the indispensable condition to generate a  $\Delta^{33}\text{S} \neq 0$  in the volcanic sulfate. According to the  $\text{SO}_2$  experiments (7), the remaining  $\text{SO}_2$  possesses a  $\Delta^{33}\text{S} < 0$  whereas the product of reaction  $\text{SO}_3$  has a  $\Delta^{33}\text{S} > 0$ . The reaction between  $\text{SO}_3$  and  $\text{H}_2\text{O}$  is faster than the reaction between  $\text{SO}_2$  and  $\text{OH}$  to give  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . As a consequence, sulfate will initially carry a positive  $\Delta^{33}\text{S}$  later become negative as a result of material balance considerations and is in accordance with the present observations. Recently,  $\text{SO}_2$  photooxidation was questioned and  $\text{SO}_3$  photolysis ( $\text{SO}_3 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{O}$ ) was invoked to explain sulfur MIF (11). As in the case of  $\text{SO}_2$  photooxidation,  $\text{SO}_3$  photolysis may occur at low altitudes in the stratosphere ( $195 < \lambda < 300\text{nm}$ ) and also generates two reservoirs. Based on this hypothesis, it was suggested that the Pinatubo event produces a change in sign for the isotopic anomaly of sulfate, but with the negative component reaching the ground first (11), thus forcing the authors to interpret the small negative  $\Delta^{33}\text{S}$  of Cerro Hudson as the beginning of the Pinatubo event. This result and interpretation are in contradiction with the present isotopic observations and concentration measurements (17). Moreover,  $\text{SO}_3$  photolysis dominates at altitudes above 37km (27), below this limit the reaction between  $\text{SO}_3$  and  $\text{H}_2\text{O}$  is faster and  $\text{SO}_3$  photolysis is a minor process in the production of a significant sulfate.  $\text{SO}_2$  photooxidation remains the leading candidate to account for sulfur MIF of volcanic sulfates.

$\text{SO}_2$  photooxidation as the source of sulfur MIF is also in accordance with  $\text{SO}_2$  photolysis experiments (7). On the  $\Delta^{33}\text{S}$  vs.  $\delta^{34}\text{S}$  plot (fig. 2), the Agung slope is the same as the Xe lamp obtained for wavelengths  $> 220\text{nm}$  and very close to the KrF laser experiments conducted at 248nm (7). Despite the similarities between the two volcanic eruptions, the  $\Delta^{33}\text{S}$  vs.  $\delta^{34}\text{S}$  Pinatubo results differ from Agung. The two last Pinatubo points (depth = 117.5 and 110cm) are of special interest as they have negative  $\Delta^{33}\text{S}$  and  $\Delta^{36}\text{S}$  as compared to all other samples measured in this work (see supporting material) and in most of the Archean rocks (5,6) or other volcanic samples (9). This feature was only observed during  $\text{SO}_2$  photolysis carried out at 183.7nm. The Pinatubo plume attained higher altitudes than Agung, thus the  $\text{SO}_2$  could have been photolysed at shorter wavelengths and account for the discrepancy between the two volcanic events. The different isotopic responses obtained from laboratory experiments conducted at various wavelengths are also observed in volcanic records and future measurements will enhance resolution of the functional dependencies.

The sulfur isotopic anomalies in volcanic samples are much smaller than those observed in Archean rocks older than 2.45Gyr (5, 6, 28, 29). In today's atmosphere, OH radicals remain

the main sink of  $\text{SO}_2$  emitted after a volcanic eruption and the photooxidation  $\text{SO}_2^* + \text{SO}_2$  is a minor reaction compared to  $\text{SO}_2 + \text{OH}$ , as it, the sulfur MIF measured in volcanic sulfate recorded in snow is a diluted signal and actually may reach the extreme values recorded in Archean rocks. To estimate the upper limit of sulfur isotopic anomaly generated by the photooxidation process, one should compare the kinetics of  $\text{SO}_2 + \text{OH}$  and  $\text{SO}_2^* + \text{SO}_2$  reactions. Unfortunately the kinetic of the reaction  $\text{SO}_2^* + \text{SO}_2$  has not yet been confirmed and remains controversial (30). Until such kinetic is well-established and coupled with a 3D modeling work, such quantification will not be possible.

We have established that sulfur mass-independent composition of volcanic sulfates is a time-dependent process, displaying first a positive  $\Delta^{33}\text{S}$  followed by a negative  $\Delta^{33}\text{S}$  anomaly at the end of the volcanic plume depositional process. This process occurs within a month prior to oxidation of  $\text{SO}_2$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , indicating a rapid process. The non-zero average  $\Delta^{33}\text{S}$  observed for the full duration of the event requires two conditions: first, the process must create two reservoirs carrying and balancing opposite MIF, as in the case of the  $\text{SO}_2$  photooxidation; secondly these two reservoirs need to be physically separated in space and time in addition to a disequilibrium in their depositional rates. The only way to explain the oscillation of  $\Delta^{33}\text{S}$  sign is to consider the fundamental role of aerosols and sedimentation in preserving the isotopic signal. Microphysical processes must be taken into account in models to reproduce sulfur MIF of stratospheric volcanic sulfate. When the relationship aerosols/sulfur MIF will be established, it might be possible to get information on the volcanic plume transport and maybe link the isotopic anomaly to the eruption strength, and ultimately deduce a precise glaciological record of climatic impact of stratospheric eruptions.

## References and notes:

1. G. Zielinski, *Quaternary Sci. Reviews*. **19**, 417 (2000) and references therein
2. S. Bekki, J. A. Pyle, *J. Geophys. Res.* **99** (D09), 18861 (1994)
3. G. J. S. Bluth, C. C. Schnetzler, D. A. J. Krueger, L. S. Walter, *Nature* **366**, 327 (1993)
4. Uncertainties ( $2\sigma$ ) are 0.07, 0.19, 0.53 to 1.59‰ for  $\delta^{33}\text{S}$ ,  $\delta^{34}\text{S}$ ,  $\delta^{36}\text{S}$ , and 0.12, 0.64 to 1.63‰ for  $\Delta^{33}\text{S}$  and  $\Delta^{36}\text{S}$ , respectively.
5. J. Farquhar, H. Bao, M. Thiemens, *Science* **289**, 756 (2000)
6. J. Farquhar, B. A. Wing, *Earth Planet Sci. Lett.* **213**, 1 (2003)
7. J. Farquhar, J. Savarino, S. Airieau, M. H. Thiemens, *J. Geophys. Res.* **106** (E12), 32829 (2001)
8. A. Romero, M. H. Thiemens, *J. Geophys. Res.* **108** (D16), 4524, doi 10.1029/2003JD003660 (2003)
9. J. Savarino, A. Romero, J. Cole-Dai, S. Bekki, M. H. Thiemens, *Geophys. Res. Lett.* **30** (21), 2131, doi 10.1029/2003GL018134 (2003)
10. S. D. Doiron *et al.*, *EOS transaction AGU* **72**, 489 (1991)
11. A. A. Pavlov, M. J. Mills, O. B. Toon, *Geophys. Res. Lett.* **32**, L12816, doi 10.1029/2005GL022784 (2005)
12. R. D. Cadle, C. S. Kiang, J. F. Louis, *J. Geophys. Res.* **81**, 3125 (1976)
13. A. J. Krueger *et al.*, *J. Geophys. Res.* **100** (D7), 14057 (1995)
14. A. J. Dyer, B. B. Hicks, *Quarterly J. Royal Meteorol. Soc.* **94**, 545 (1968)
15. M. P. McCormick, R. E. Veiga, *Geophys. Res. Lett.* **19** (2), 155 (1992)
16. M. R. Legrand, R. J. Delmas, *Atmospheric Environnement* **18** (9), 1867 (1984)
17. J. Cole-Dai, E. Mosley-Thompson, *Annals of Glaciology* **29**, 99 (1999)
18. J. Savarino, B. Alexander, V. Darmohusodo, M. H. Thiemens, *Anal. Chem.* **73**, 4457 (2001)
19. J. R. Hulston, H. G. Thode, *J. Geophys. Res.* **70** (18), 4435 (1965b)
20. M. Legrand, D. Wagenbach, *J. Geophys. Res.* **104** (D1), 1581 (1999)
21. A. W. Castleman Jr, H. R. Munkelwitz, B. Manowitz, *Tellus* **26**, 222 (1974)
22. N. Patris, R. J. Delmas, J. Jouzel, *J. Geophys. Res.* **105** (D6), 7071 (2000)
23. J. Savarino, *unpublished information* (2006)
24. M. Baroni, unpublished data (2005), the 1259 UE isotopes measurements in Dome C are 3.88, 7.01, 12.59, 0.27 and -0.85 ‰ for  $\delta^{33}\text{S}$ ,  $\delta^{34}\text{S}$ ,  $\delta^{36}\text{S}$ ,  $\Delta^{33}\text{S}$  and  $\Delta^{36}\text{S}$ , respectively. These values are not background corrected.
25. F. -Y. Leung, A. J. Colussi, M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem. A* **105**, 8073 (2001)

26. A. A. Pavlov, J. F. Kasting, *Astrobiology* **2** (1), 27 (2002)
27. J. B. Burkholder, S. McKeen, *Geophys. Res. Lett.* **24** (24), 3201 (1997)
28. S. Ono *et al.*, *Earth Planet Sci. Lett.* **213**, 15 (2003)
29. S. J. Mojzsis, C. D. Coath, J. P. Greenwood, K. D. Mc Keegan, T. M. Harrison, *Geochim. Cosmochim. Acta* **67** (9), 1635 (2003)
30. K. Chung, J. G. Calvert, J. W. Bottenheim, *Int. J. Chem. Kinet.* **7**, 161 (1975)

#### Acknowledgements:

We acknowledge useful discussions with S. Bekki. We thank the Conseil Regional Rhones-Alpes, the Balzan Foundation, the French polar institute (IPEV), and a CNRS/NSF collaboration (PICS) for their financial support.

#### Supporting online material:

$n_{\text{SO}_4^{2-}}$ ( $\mu\text{mol}$ )	$\delta^{33}\text{S}$ (‰)	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	$\delta^{36}\text{S}$ (‰)	$\Delta^{33}\text{S}$ (‰)	$\Delta^{36}\text{S}$ (‰)
12.2	0,71	1,35	0,84	0,02	-0,39
3.5	0,67	1,21	0,60	0,04	-0,50
std. dev. $\sigma$ (‰)	0,034	0,095	0,264	0,06	0,32
$2\sigma$ (‰)	0,07	0,19	0,53	0,12	0,64

Table 1: isotope measurements of a commercial standard. The commercial standard has not been calibrated against an international reference material, as a result the absolute  $\delta^{33}\text{S}$ ,  $\delta^{34}\text{S}$  and  $\delta^{36}\text{S}$  values are unknown but as expected it does not possess any sulfur isotopic anomaly. These measurements allow getting  $\delta^{33}\text{S}$ ,  $\delta^{34}\text{S}$  or  $\delta^{36}\text{S}$  standard deviations used in an error propagation formula to calculate the  $\Delta^{33}\text{S}$  and  $\Delta^{36}\text{S}$  standard deviations. The commercial standard ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) underwent all the chemical reactions to get  $\text{SF}_6$  such as the volcanic samples and was measured with a  $\text{SF}_6$  working standard calibrated versus CDT (Canyon Diablo Troilite). The CDT measurements are described by Rai et al. (1).

samples	measured values												corrected values				
	mean depth (cm)	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] (ppb)	n <sub>tot</sub> <sup>2</sup> (μmol)	f <sub>v</sub>	f <sub>bg</sub>	δ <sup>33</sup> S(‰)	δ <sup>34</sup> S(‰)	δ <sup>36</sup> S(‰)	std. dev. σ <sub>δ<sup>36</sup>S</sub> (‰)	Δ <sup>33</sup> S(‰)	Δ <sup>34</sup> S(‰)	std. dev. σ <sub>Δ<sup>36</sup>S</sub> (‰)	δ <sup>33</sup> S(‰)	δ <sup>34</sup> S(‰)	δ <sup>36</sup> S(‰)	Δ <sup>33</sup> S(‰)	Δ <sup>36</sup> S(‰)
Agung																	
367-372 cm	369,5*	76	2,75	0,34	0,66	4,17	8,64	17,00	0,57	-0,27	0,44	0,60	-1,61	-1,58	-0,44	-0,81	2,72
372-377 cm	374,5	162	5,32	0,48	0,52	3,98	7,93	15,04	0,26	-0,10	-0,15	0,32	0,48	1,33	2,96	-0,22	0,49
378-384 cm	381	339	11,7	0,75	0,25	5,60	10,10	17,49	0,26	0,42	-1,89	0,32	5,09	8,83	14,65	0,55	-2,27
384-388 cm	386	219	9,85	0,61	0,39	8,19	14,28	24,35	0,26	0,86	-3,11	0,32	8,85	14,53	23,31	1,39	-4,62
388-393 cm	390,5	141	5,35	0,40	0,60	8,12	14,71	26,03	0,26	0,57	-2,25	0,32	9,59	15,93	26,10	1,41	-4,55
425-435 cm	430	85	6,60	0	1	7,15	13,90	25,99	0,26	0,01	-0,74	0,32					
Pinatubo																	
105-115 cm	110	115	4,35	0,43	0,57	4,13	8,85	16,00	0,41	-0,41	-0,97	0,45	-0,20	1,59	0,87	-1,03	-2,09
115-120 cm	117,5	144	5,81	0,54	0,46	3,85	7,55	13,52	0,26	-0,03	-0,95	0,32	0,91	1,94	2,01	-0,10	-1,63
120-124 cm	122	189	8,07	0,65	0,35	4,41	8,36	15,16	0,26	0,12	-0,86	0,32	2,84	5,22	8,71	0,15	-1,25
124-128 cm	126	169	6,23	0,61	0,39	8,43	15,27	28,01	0,26	0,60	-1,35	0,32	9,13	15,94	28,54	0,95	-2,13
128-132 cm	130	135	5,55	0,51	0,49	9,81	17,89	33,25	0,37	0,63	-1,20	0,41	12,17	21,42	39,08	1,19	-2,22
132-138 cm	135	136	5,17	0,51	0,49	6,50	12,23	23,38	0,32	0,22	-0,12	0,36	5,71	10,37	19,80	0,38	-0,10
138-154 cm	146	66	4,71	0	1	7,34	14,21	27,18	0,80	0,05	-0,13	0,82					

**Table 2:** Agung and Pinatubo concentrations and isotope measurements. Also are represented the interval depth of sampled snow and mean depths, f<sub>v</sub> and f<sub>bg</sub> which are the mass fraction of volcanic and non volcanic sulfate, respectively for each sample.

$$f_{bg} + f_v = 1 \quad (1)$$

$$f_{bg} = [\text{SO}_4^{2-}]_{bg} / [\text{SO}_4^{2-}]_{tot} \quad (2)$$

$$f_v = 1 - [\text{SO}_4^{2-}]_{bg} / [\text{SO}_4^{2-}]_{tot} \quad (3)$$

where [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]<sub>bg</sub> and [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]<sub>v</sub> stand for the sulfate concentrations of the background and volcanic samples, respectively. The backgrounds or non volcanic sulfates are composed of sea-salt and marine biogenic sulfate and are represented by the samples noted 430cm and 146cm, respectively for Agung and Pinatubo.

The isotopic composition of each volcanic sample can be described by the following relationship:

$$\delta_{meas} = f_{bg} \delta_{bg} + f_v \delta_v \quad (4)$$

with δ<sub>meas</sub> representing δ<sup>33</sup>S, δ<sup>34</sup>S or δ<sup>36</sup>S of the total sulfate measured; δ<sub>bg</sub> and δ<sub>v</sub> stand for the isotopic composition of non-volcanic and volcanic sulfates, respectively.

The corrected values are obtained by subtracting the background component using the isotopic mass balance (4):

$$\delta_v = (\delta_{meas} - f_{bg} \delta_{bg}) / f_v$$

The δ<sup>33</sup>S, δ<sup>34</sup>S and Δ<sup>33</sup>S standard deviations are determined in table 1. Because of the low <sup>36</sup>S abundance and the small sample sizes, the standard deviation are high and when the mass-spectrometer gave a higher standard deviation than the one calculated from the commercial standard, we chose to take the higher one.



\* Due to the natural variability of background sulfate, the sulfate concentration of this Agung sample is lower than the background sample. Consequently it was impossible to use the isotopic mass balance to correct this sample with this background value. Instead, we used the background concentration measured after the Agung eruption (50ppb, 372cm) but we were unable to measure its isotopic composition due to the sample size and thus assigned the isotopic composition of the previous background.

Commentary: We decide to not interpret the  $\Delta^{36}\text{S}$  values. Because of the sample sizes, we found  $\Delta^{36}\text{S}$  highly variable and therefore unreliable even if generally the sign and range of this isotopic anomaly is in good agreement with previous measurements. The results fit quite well the  $\text{SO}_2$  photolysis experiments (2) and reinforce the  $\Delta^{33}\text{S}$  vs.  $\delta^{34}\text{S}$  interpretation. For the Agung,  $\Delta^{36}\text{S}$  vs.  $\Delta^{33}\text{S}$  slope is equal to -3.3 and is close to the KrF laser experiments conducted at 248nm. For Pinatubo, the points at 130, 126 and 122cm depth align themselves on a slope of -0.98 close to the archean slope. The points at the end of the sulfate deposition (110 and 117.5cm), displaying negative  $\Delta^{33}\text{S}$  and  $\Delta^{36}\text{S}$ , fit a slope of -0.49 quite similar to the slope obtained from  $\text{SO}_2$  photolysis with a mercury lamp at 184.7nm. However, even if such observations are in line with past ones, more data are needed to statistically increase the significance of the present  $^{36}\text{S}$  measurements.

**References:**

1. V.K. Rai, T.L. Jackson, M.H. Thiemens, *Science* 309, 1062-1065 (2005)
2. J. Farquhar, J. Savarino, S. Airieau, M.H. Thiemens, *J. Geophys. Res.* 106 (E12), 32829-32839 (2001)

### 3.5. Evolution temporelle de l'anomalie isotopique de l'oxygène

#### 3.5.1. Résultats

La composition isotopique de l'oxygène des sulfates volcaniques en fonction de la profondeur, et donc en fonction du temps, est répertoriée dans le tableau suivant :

**Tableau 3.1.** Composition isotopique de l'oxygène des sulfates volcaniques de l'Agung et du Pinatubo

	intervalle profondeur (cm)	profondeur moyenne (cm)	[sulfate] (ng.g <sup>-1</sup> )	n <sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub> (μmol)	f <sub>v</sub>	f <sub>b</sub>	δ <sup>17</sup> O (‰)	δ <sup>18</sup> O (‰)	Δ <sup>17</sup> O (‰)	Δ <sup>17</sup> O (‰) corrigée
<b>Agung</b>										
<b>temps</b>	367-372	369,5	76	2,8	0,34	0,66	4,5	0,7	4,1	5,8
	372-377	374,5	162	5,3	0,48	0,52	7,0	4,4	4,7	6,3
	378-384	381	339	11,7	0,75	0,25	6,8	4,2	4,6	5,1
	384-388	386	219	9,9	0,61	0,39	6,5	4,0	4,5	5,2
	388-393	390,5	141	5,4	0,40	0,60	3,6	-0,4	3,8	4,6
<b>moyenne</b>							<b>6,1</b>	<b>3,2</b>	<b>4,4</b>	<b>5,3</b>
<b>bruit de fond</b>	425-435	430	85	6,6	0	1	1,1	-4,3	3,3	
<b>Pinatubo</b>										
<b>temps</b>	105-115	110	115	4,4	0,43	0,57	3,8	0,8	3,4	4,4
	115-120	117,5	144	5,8	0,54	0,46	5,4	3,3	3,7	4,5
	120-124	122	189	8,1	0,65	0,35	5,2	2,7	3,8	4,4
	124-128	126	169	6,2	0,61	0,39	non analysé			
	128-132	130	135	5,6	0,51	0,49	1,3	-4,5	3,6	4,5
	132-138	135	136	5,2	0,51	0,49	1,2	-5,1	3,8	4,9
<b>moyenne</b>							<b>4,1</b>	<b>0,8</b>	<b>3,7</b>	<b>4,5</b>
<b>bruit de fond</b>	138-154	146	66	4,7	0,0	1,0	4,6	3,6	2,7	

Les valeurs isotopiques reportées dans le tableau 3.1. (colonnes nommées δ<sup>17</sup>O, δ<sup>18</sup>O et Δ<sup>17</sup>O) ont fait l'objet d'une correction de +2,1‰ et +3,2‰ appliquée à δ<sup>17</sup>O et δ<sup>18</sup>O, respectivement. Ces facteurs de correction sont dus à l'étape de pyrolyse de Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (chapitre 2, section 2.8.4). Les incertitudes de mesures à 1σ près de δ<sup>17</sup>O, δ<sup>18</sup>O, Δ<sup>17</sup>O sont égales à 1, 1,3 et 0,4‰, respectivement.

La ligne nommée 'moyenne' est la moyenne pondérée de la composition isotopique en oxygène des sulfates volcaniques. L'échantillon correspondant à la profondeur de 126cm n'a malheureusement pas pu être analysé, il n'est donc pas pris en compte dans le calcul de moyenne pondérée des valeurs isotopiques du Pinatubo comme le point à 135 cm qui est biaisé par l'interférence du Cerro Hudson (cf. paragraphe 3.4.).

Comme nous l'indiquons dans le paragraphe précédent, la concentration de sulfate de l'échantillon à la profondeur moyenne de 369,5 cm, égale à 76 ng.g<sup>-1</sup> est inférieure à celle du

bruit de fond de l'Agung. Dans ces conditions il est impossible d'appliquer une correction à la valeur  $\Delta^{17}\text{O}$ , nous avons donc mesuré la concentration de sulfate égale à  $50 \text{ ng.g}^{-1}$ , à la profondeur de 372 cm, et nous avons utilisé cette valeur pour calculer les fractions de sulfate volcanique et non-volcanique. Nous n'avons pas pu mesurer la composition isotopique de cet échantillon car la quantité de sulfate était insuffisante.

La colonne  $\Delta^{17}\text{O}$  corrigée représente les valeurs  $\Delta^{17}\text{O}$  des sulfates de l'Agung et du Pinatubo corrigées par les bruits de fond correspondants.

La correction appliquée est semblable à celle utilisée pour les isotopes du soufre :

$$\Delta^{17}\text{O}_{\text{tot}} = f_b \Delta^{17}\text{O}_b + f_v \Delta^{17}\text{O}_v \quad \text{Eq. 3.1}$$

$\Delta^{17}\text{O}_{\text{tot}}$  représente l'anomalie isotopique de l'oxygène totale de l'échantillon,  $\Delta^{17}\text{O}_b$  et  $\Delta^{17}\text{O}_v$  représentent les anomalies isotopiques du sulfate de bruit de fond et volcanique, respectivement.

L'anomalie isotopique de l'oxygène du sulfate volcanique est donc :

$$\Delta^{17}\text{O}_v = (\Delta^{17}\text{O}_{\text{tot}} - f_b \Delta^{17}\text{O}_b) / f_v \quad \text{Eq 3.2}$$

$f_v$  et  $f_b$  représentent les fractions de sulfates d'origine volcanique et de bruit de fond, respectivement.

Les valeurs  $\delta^{17}\text{O}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  du sulfate de bruit de fond sont très différentes, mais ces grandeurs sont soumises à des fractionnements dépendants de la masse dans l'atmosphère. C'est la raison pour laquelle, nous n'avons pas corrigé les valeurs  $\delta^{17}\text{O}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  mesurées. L'anomalie isotopique, quant à elle, ne varie pas quels que soient les fractionnements dépendants de la masse.

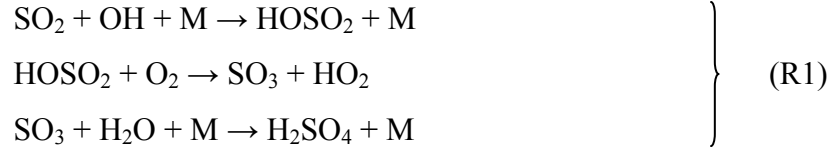
#### 3.5.1.1. *Composition isotopique du bruit de fond*

Contrairement à l'anomalie isotopique du soufre qui est créée à partir de  $\text{SO}_2$  ayant séjourné dans la stratosphère, l'anomalie isotopique de l'oxygène portée par le sulfate, existe à la fois dans la troposphère et la stratosphère.

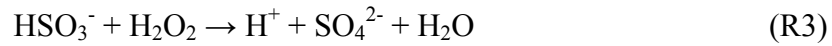
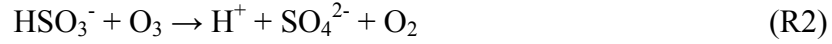
En effet, l'anomalie isotopique du soufre est engendrée par la photolyse ou photo-oxydation de  $\text{SO}_2$  à des longueurs d'ondes inférieures à 310 nm, tandis que l'anomalie isotopique de l'oxygène est transférée au sulfate par l'intermédiaire de molécules oxydantes telles que  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou les radicaux OH. Les réactions d'oxydation de  $\text{SO}_2$  en sulfate qui se produisent dans l'atmosphère et qui conduisent à la formation de l'anomalie isotopique de l'oxygène, sont les

suivantes :

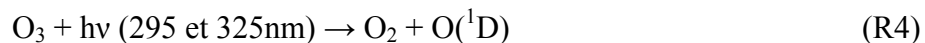
Stratosphère et troposphère (réaction en phase gazeuse)



Troposphère uniquement (réactions en phase aqueuse)



La diversité des espèces oxydantes porteuses d'une anomalie isotopique en oxygène explique que les valeurs de  $\Delta^{17}\text{O}$  des deux échantillons représentant le bruit de fond de l'Agung et du Pinatubo (profondeurs : 146 et 430cm) diffèrent de 0,6‰. En condition de bruit de fond, les sulfates déposés en Antarctique proviennent de la troposphère et sont formés via les réactions (R1) (R2) et (R3). L'anomalie isotopique de l'ozone dans la troposphère se situe entre 17 et 35‰ (JOHNSTON and THIEMENS, 1997; KRANKOWSKY et al., 1995) tandis que celle du peroxyde d'hydrogène mesurée dans les eaux de pluie, varie entre 1,3 et 2,4‰ (SAVARINO and THIEMENS, 1999). Dans le cas de la réaction (R2), un des quatre atomes de la molécule de sulfate provient de l'ozone (SAVARINO et al., 2000), ce qui implique qu'un quart de l'anomalie isotopique de l'ozone est transférée au sulfate qui devrait alors présenter une valeur  $\Delta^{17}\text{O}$  de 4 à 9‰. La réaction d'oxydation de  $\text{SO}_2$  par  $\text{H}_2\text{O}_2$  (réaction (R3)) quant à elle, engendre le transfert de deux atomes de  $\text{H}_2\text{O}_2$  vers la molécule de sulfate (SAVARINO et al., 2000) qui devrait alors porter une anomalie isotopique de l'oxygène de 0,6 à 1,2‰ environ. Une anomalie isotopique supérieure à 1,2‰ implique donc une oxydation en phase aqueuse par la molécule d'ozone (ALEXANDER et al., 2005; SAVARINO et al., 2000) et indique également que la réaction s'est déroulée à un  $\text{pH} > 6$  (ALEXANDER et al., 2005; ALEXANDER et al., 2002). Le fractionnement indépendant de la masse du bruit de fond est supérieur à 1‰ et indique donc que la réaction (R2) domine la réaction (R3), pourtant les valeurs  $\Delta^{17}\text{O}$  sont beaucoup plus faibles que celles attendues dans le cas d'une oxydation par l'ozone et estimées entre 4 et 9‰. L'explication réside dans la réaction (R1). Les radicaux OH sont majoritairement formés à partir de la molécule d'ozone suivant les réactions :



Les radicaux OH doivent donc refléter l'anomalie isotopique de l'ozone par l'intermédiaire du précurseur O(<sup>1</sup>D). Dans la troposphère, l'eau, qui ne possède pas d'anomalie isotopique de l'oxygène, est présente dans des quantités importantes. Des échanges (réaction (R6)) peuvent se produire entre OH et H<sub>2</sub>O (GREENBLATT and HOWARD, 1989) qui sont plus rapides que la réaction SO<sub>2</sub> + OH, par conséquent, le sulfate formé via la réaction (R1), possède une anomalie isotopique de l'oxygène  $\Delta^{17}\text{O} \approx 0 \text{ ‰}$ .



Les valeurs  $\Delta^{17}\text{O}$  du bruit de fond sont donc variables et résultent de la proportion de sulfate formé par l'intermédiaire des réactions (R1), (R2) et (R3).

Dans la stratosphère, les quantités d'eau sont extrêmement faibles, ainsi l'anomalie isotopique des radicaux OH, dérivée de l'ozone, est conservée.

#### 3.5.1.2. *Composition isotopique du sulfate volcanique*

L'anomalie isotopique de l'oxygène corrigée moyenne, augmente de 2‰ environ dans les échantillons de sulfate volcanique par rapport aux sulfates non volcaniques (ou bruit de fond). En effet, les sulfates volcaniques de l'Agung et du Pinatubo proviennent de l'oxydation du dioxyde de soufre par les radicaux OH de la stratosphère (réaction (R1)). La courte durée de vie des radicaux OH rend impossible leur mesure isotopique, mais leur anomalie isotopique dans la stratosphère a pu être estimée grâce à des études basées sur des modèles 1D de l'atmosphère (LYONS, 2001; ZAHN et al., 2006). Elle varie entre 8 et 45 ‰ d'après le modèle de Lyons [2001], et entre 10 et 32 ‰ d'après le modèle de Zahn et al. [2006] pour des altitudes comprises entre 15 et 30 km.

Ces valeurs limites correspondent aux incertitudes sur les cinétiques de réactions d'échanges isotopiques entre les molécules oxygénées. Les modèles font également des approximations par manque de données expérimentales. En effet, l'anomalie isotopique des radicaux OH est transmise par la molécule d'ozone, par l'intermédiaire de O(<sup>1</sup>D) (réactions (R4) et (R5)). Sans trop entrer dans les détails, la molécule d'ozone possède trois isotopomères où l'isotope lourd (<sup>17</sup>O ou <sup>18</sup>O) est placé soit sur l'atome central (<sup>16</sup>O<sup>17/18</sup>O<sup>16</sup>O), on parle alors de molécule symétrique, soit sur l'un des deux atomes terminaux (<sup>17/18</sup>O<sup>16</sup>O<sup>16</sup>O et <sup>16</sup>O<sup>16</sup>O<sup>17/18</sup>O), il s'agit de l'ozone asymétrique. Les deux modèles prennent en compte un enrichissement en isotopes lourds de 80 %, porté par la forme asymétrique de la molécule d'ozone (ANDERSON et al., 1989). Lyons [2001] et Zahn et al. [2006] émettent également l'hypothèse que lors de la

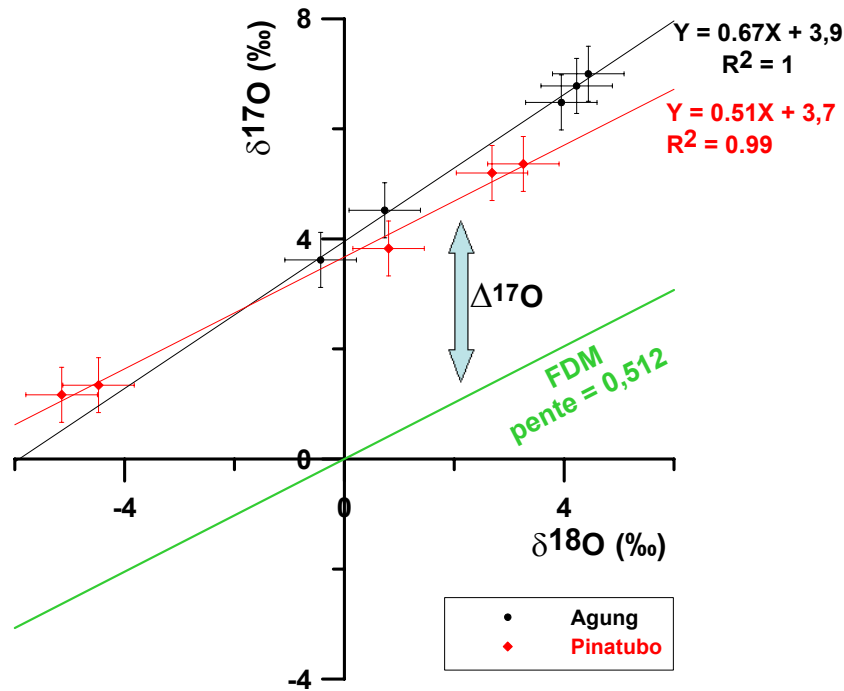
photolyse de l'ozone (réaction (R4)), seul l'atome terminal formera O(<sup>1</sup>D), c'est la raison pour laquelle l'ozone asymétrique et O(<sup>1</sup>D) ont une anomalie isotopique équivalente.

Les différences entre les modèles de Zahn et al. [2006] et Lyons [2001] se situent dans les ratios de branchement de la réaction  $^{16}\text{O} + ^{18}\text{O}^{16}\text{O} \rightarrow ^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$  ou  $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ . Ils ont été mesurés par Janssen et al. [1999] et sont égaux à 0,43 et 0,57 pour l'ozone asymétrique et symétrique, respectivement. Lyons [2001] a utilisé ces ratios, tandis que Zahn et al. [2006] ont attribué des ratios de branchement équivalents pour l'ozone symétrique et asymétrique. Le ratio de branchement de la molécule asymétrique égal à 0,57 est élevé, l'anomalie isotopique de cette molécule est donc surestimée dans le modèle de Lyons [2001]. La plus grande approximation de ces deux modèles provient de l'extrapolation des ratios de branchement de  $^{18}\text{O}$  à  $^{17}\text{O}$  qui n'ont jamais été mesurés. Zahn et al. [2006] et Lyons [2001] ont donc attribué à  $^{17}\text{O}$ , les mêmes ratios de branchement que  $^{18}\text{O}$  pour calculer l'anomalie isotopique des radicaux OH.

Comme nous l'avons vu précédemment, les sulfates non volcaniques formés dans la troposphère par oxydation de  $\text{SO}_2$ , portent une anomalie isotopique principalement transmise par la molécule d'ozone mais ce signal est dilué par la réaction d'oxydation par les radicaux OH qui réagissent avec l'eau et ne transmettent pas d'anomalie isotopique au sulfate. Dans la stratosphère et d'après les estimations de modèle (LYONS, 2001; ZAHN et al., 2006), les radicaux OH peuvent posséder une anomalie isotopique plus élevée que celle de l'ozone dans la troposphère et cette signature isotopique est conservée, ainsi les sulfates formés dans la stratosphère peuvent avoir une anomalie isotopique de l'oxygène plus élevée que ceux formés dans la troposphère.

### 3.5.2. Interprétation des résultats – Discussion

#### 3.5.2.1. Droites $\delta^{17}\text{O}$ en fonction de $\delta^{18}\text{O}$



**Fig. 3.4.** Droites  $\delta^{17}\text{O}$  en fonction de  $\delta^{18}\text{O}$  des sulfates volcaniques du Pinatubo et de l'Agung.

Comparaison avec la droite de fractionnement dépendant de la masse (FDM). Les incertitudes sont représentées à  $1\sigma$  près.

Les résultats de l'Agung et du Pinatubo présentent des différences dans la représentation  $\delta^{17}\text{O}$  en fonction de  $\delta^{18}\text{O}$  (fig. 3.4.). Les points de l'Agung s'alignent sur une droite de pente 0,67, tandis que ceux du Pinatubo s'alignent sur une pente de 0,51 qui est la pente de fractionnement dépendant de la masse. Pourtant les sulfates du Pinatubo possèdent une anomalie isotopique de l'oxygène qui est ici représentée par l'ordonnée à l'origine égale à la valeur moyenne de  $\Delta^{17}\text{O}$  de 3,7‰. Tout se passe comme si une anomalie isotopique de l'oxygène égale à 3,7‰ était créée mais qu'au cours du temps, un fractionnement dépendant de la masse se produisait. Les résultats de l'Agung sont différents car la pente de la droite  $\delta^{17}\text{O}$  en fonction de  $\delta^{18}\text{O}$  est caractéristique d'un fractionnement indépendant de la masse. L'ordonnée à l'origine de cette droite est égale à 3,9 qui est une valeur relativement proche aux incertitudes près de la valeur moyenne de  $\Delta^{17}\text{O}$  de 4,4‰ (tableau 3.1.). Les droites  $\Delta^{17}\text{O}$  en fonction de  $\delta^{18}\text{O}$  peuvent fournir des explications à ces observations.

### 3.5.2.2. Droites $\Delta^{17}\text{O}$ en fonction de $\delta^{18}\text{O}$

L'intérêt des graphiques  $\Delta^{17}\text{O}$  en fonction de  $\delta^{18}\text{O}$  est de représenter un fractionnement indépendant de la masse en fonction d'une des grandeurs utilisées pour son calcul. Ce type de graphique permet ainsi de révéler immédiatement si les fractionnements observés sur  $\delta^{18}\text{O}$  sont à l'origine des anomalies isotopiques.

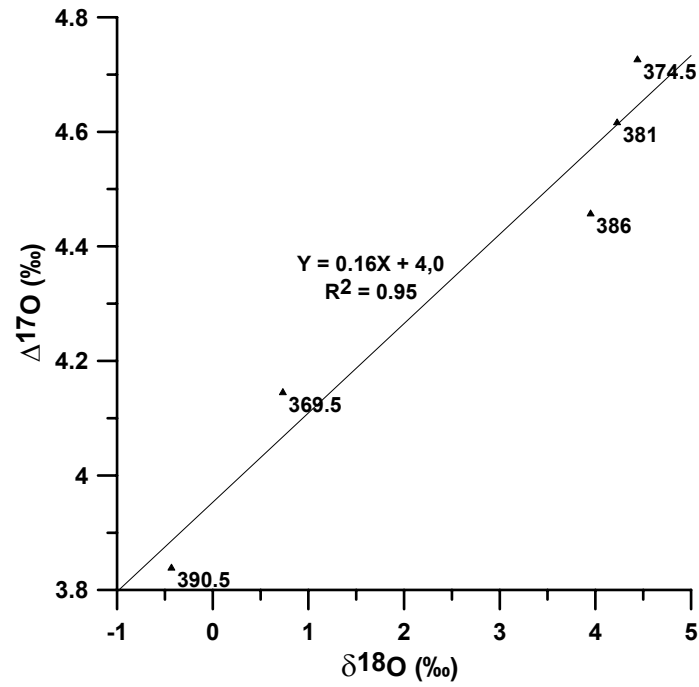
Nous pouvons constater que les résultats de l'Agung et du Pinatubo sont différents. En effet, les points de l'Agung s'alignent parfaitement sur une droite de pente 0,16 (fig. 3.5.), ce qui n'est pas le cas des mesures de sulfates du Pinatubo (fig. 3.6) où aucune tendance n'apparaît. L'anomalie isotopique de l'oxygène du sulfate de l'Agung est due en partie au fractionnement isotopique de  $\delta^{18}\text{O}$ , contrairement au sulfate du Pinatubo où le fractionnement isotopique de  $\delta^{18}\text{O}$  n'a pas engendré de composition indépendante de la masse.

La représentation des isotopes de l'oxygène dans le graphique  $\Delta^{17}\text{O}$  en fonction de  $\delta^{18}\text{O}$  affiche les mêmes caractéristiques que les isotopes du soufre dans le graphique  $\Delta^{33}\text{S}$  en fonction de  $\delta^{34}\text{S}$  (paragraphe 3.4.) où les valeurs  $\Delta^{33}\text{S}$  et  $\delta^{34}\text{S}$  sont aussi fortement corrélées dans le cas de l'Agung. La corrélation entre les valeurs  $\Delta^{33}\text{S}$  et  $\delta^{34}\text{S}$  pour les sulfates du Pinatubo n'était pas aussi nette que celle de l'Agung.

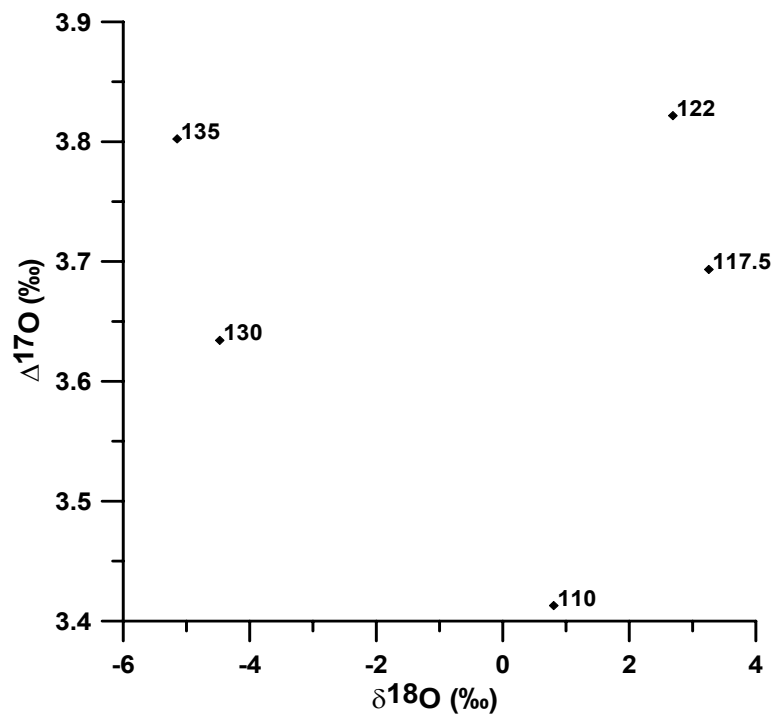
En dépit des similitudes observées entre les graphiques  $\Delta^{17}\text{O}$  en fonction de  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\Delta^{33}\text{S}$  en fonction de  $\delta^{34}\text{S}$ , il n'existe pourtant pas de relation entre les anomalies isotopiques du soufre et de l'oxygène ou entre les valeurs  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^{34}\text{S}$ . En effet, les anomalies isotopiques du soufre et de l'oxygène n'ont pas la même origine puisque la première est engendrée par des réactions photochimiques sur la molécule de  $\text{SO}_2$  à des longueurs d'onde inférieures à 310nm tandis que la deuxième est transmise par des oxydants tels que  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  et les radicaux OH.

La similitude des résultats soufre et oxygène des sulfates de l'Agung d'une part et du Pinatubo d'autre part, ne peut donc pas s'expliquer par un processus chimique commun mais plutôt par des différences de transport des nuages volcaniques.





**Fig. 3.5.** Droite  $\Delta^{17}\text{O}$  en fonction de  $\delta^{18}\text{O}$  du sulfate volcanique de l'Agung. Les nombres représentés sur le graphique sont les profondeurs moyennes.



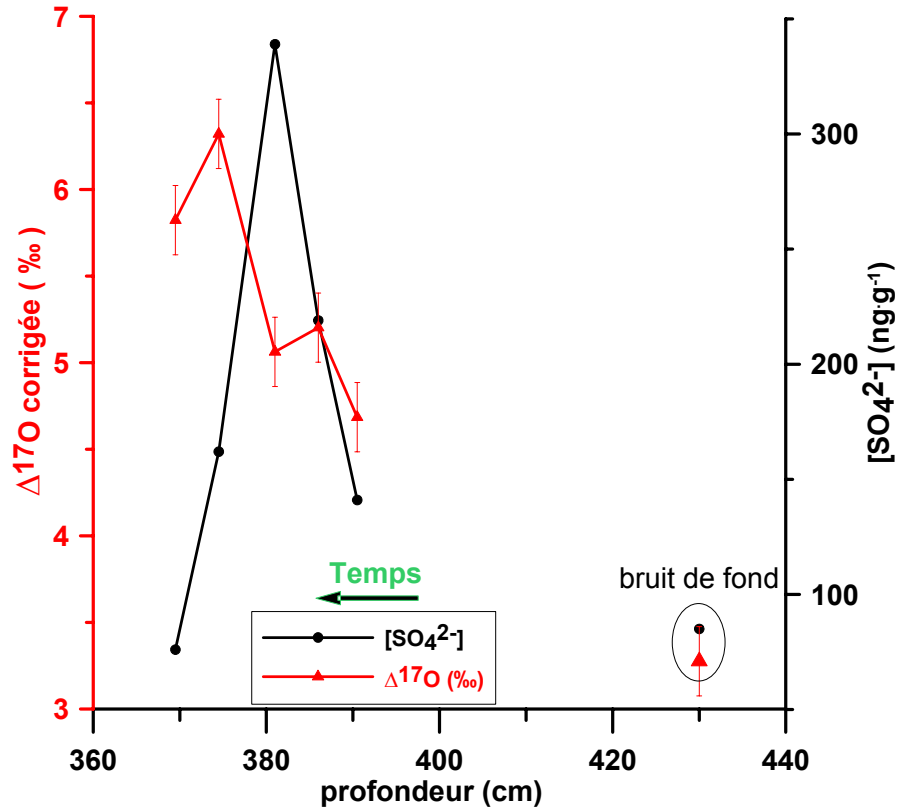
**Fig. 3.6.** Droite  $\Delta^{17}\text{O}$  en fonction de  $\delta^{18}\text{O}$  du sulfate volcanique du Pinatubo. Les nombres représentés sur le graphique sont les profondeurs moyennes.

Zahn et al. [2006] ont modélisé l'anomalie isotopique de l'oxygène ainsi que les valeurs  $\delta^{18}\text{O}$  des radicaux OH en fonction de l'altitude. D'après leur modèle,  $\Delta^{17}\text{O}$  augmente de 10 à 32‰, tandis que  $\delta^{18}\text{O}$  augmente de 60 à 100‰ de façon quasiment linéaire entre 15 et 30km d'altitude, il est donc possible de calculer une pente de la droite  $\Delta^{17}\text{O}$  en fonction de  $\delta^{18}\text{O}$ . Celle-ci est égale à 0,55. Pour comparer cette pente avec celle obtenue à partir nos données, il est primordial de procéder auparavant à une correction en tenant compte d'un effet de dilution. En effet, seulement un des quatre atomes du sulfate a pour origine le radical OH (réaction (R1)) (SAVARINO et al., 2003a). Les trois autres atomes d'oxygène ayant pour origine l'eau ou  $\text{SO}_2$ , tous deux ne possédant aucune anomalie isotopique, la correction se résume à multiplier notre pente par 4, retranscrivant ainsi l'évolution de l'anomalie de OH enregistrée par le sulfate volcanique. Nous obtenons une pente égale à 0,64 ( $= 0,16 \times 4$ ). Cette valeur de pente est relativement proche de celle obtenue à partir du modèle de Zahn et al. [2006], ce qui signifie que l'anomalie isotopique de l'oxygène des sulfates de l'Agung est corrélée à l'altitude. Il semble donc que le nuage volcanique de l'Agung n'ait pas subi de mélange pendant son transport et que l'évolution temporelle du dépôt retranscrive l'hétérogénéité verticale du nuage.

La disparité des points du Pinatubo dans le graphique  $\Delta^{17}\text{O}$  en fonction de  $\delta^{18}\text{O}$  paraît indiquer au contraire qu'un mélange vertical du nuage s'est produit pendant le transport, la faible variation de l'anomalie isotopique de l'oxygène au cours du temps semble aller dans ce sens.

3.5.2.3. *Variation temporelle de  $\Delta^{17}\text{O}$* 

Les variations temporelles des anomalies isotopiques de l'oxygène des sulfates de l'Agung et du Pinatubo sont également différentes.

❖ Agung

**Fig. 3.7.** Variation de la concentration de sulfate (cercles noirs) et de  $\Delta^{17}\text{O}$  (triangles rouges) de l'éruption volcanique de l'Agung en fonction de la profondeur et par extension en fonction du temps.

Les incertitudes sont exprimées à  $1\sigma$  près.

L'anomalie isotopique de l'oxygène des sulfates de l'Agung augmente de 1,7‰ environ entre le début (profondeur 390,5cm) et quelques mois avant la fin du dépôt de sulfates (profondeur 374,5cm), pour diminuer à la fin (profondeur 369,5cm).

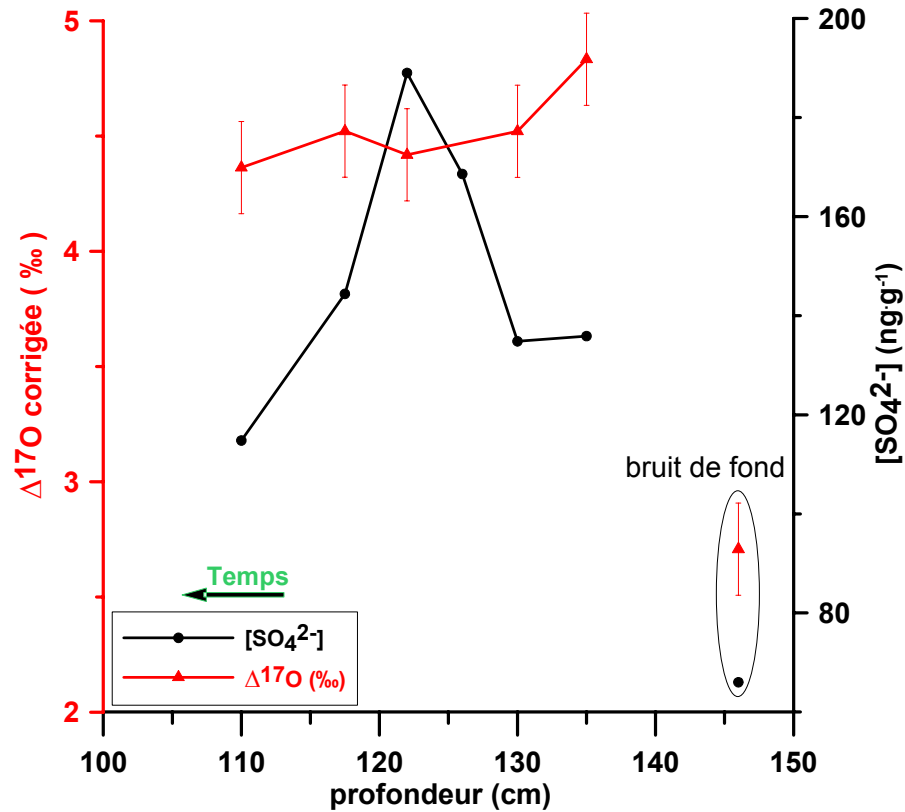
L'augmentation des valeurs  $\Delta^{17}\text{O}$  des sulfates volcaniques de l'Agung, avec le temps semble confirmer une relation avec l'altitude. En effet, si l'on suppose que les sulfates déposés en dernier proviennent des plus hautes altitudes et que l'anomalie isotopique des radicaux OH dans la stratosphère augmente avec l'altitude (LYONS, 2001; ZAHN et al., 2006), alors les valeurs  $\Delta^{17}\text{O}$  des sulfates volcaniques doivent augmenter avec le temps.

Il est possible d'estimer l'anomalie isotopique des radicaux OH à partir des mesures

des sulfates volcaniques puisqu'elle est quatre fois plus élevée que celle des sulfates (SAVARINO et al., 2003a). Les valeurs  $\Delta^{17}\text{O}$  des sulfates volcaniques de l'Agung dont le nuage a atteint une altitude de 22-23km (DYER and HICKS, 1968), varient entre 4,6 et 6,3‰, l'anomalie isotopique des radicaux OH peut alors être estimée entre 18,4 et 25,2‰. Les modèles de Lyons [2001] et Zahn et al. [2006] prévoient une augmentation de l'anomalie isotopique de l'oxygène des radicaux OH de 8 à 35‰ et de 10 à 26‰, respectivement, entre 15 et 23km d'altitude. Les valeurs  $\Delta^{17}\text{O}$  (OH) des sulfates de l'Agung n'affichent pas une augmentation aussi importante que celle estimée par les modèles, mais la valeur maximale  $\Delta^{17}\text{O}$  des radicaux OH calculée à partir du sulfate volcanique est proche de celle modélisée par Zahn et al. [2006]. Le modèle de Lyons [2001] surestime l'anomalie isotopique des radicaux OH.

Ces observations confirment que le nuage volcanique de l'Agung n'a pas subi de mélange mais est resté très hétérogène et l'augmentation de  $\Delta^{17}\text{O}$  de 1,7‰ est l'indication d'une oxydation par les radicaux OH de la stratosphère à une altitude plus élevée.

L'augmentation de l'anomalie isotopique de l'oxygène de 1,7‰ dans le cas de l'Agung, peut à priori paraître importante par rapport à la variation de 2‰ environ dans le cas de l'anomalie isotopique du soufre mais ces deux échelles ne sont pas comparables. En effet dans le cas de l'anomalie isotopique du soufre, les valeurs de  $\Delta^{33}\text{S}$  les plus élevées ont été mesurées dans les roches archéennes, elles varient entre -2.5 et +8.2‰ (FARQUHAR et al., 2000; FARQUHAR and WING, 2003; MOJZSIS et al., 2003; ONO et al., 2003). L'anomalie isotopique de molécules oxydantes telles que l'ozone stratosphérique peut atteindre 45‰ (MAUERSBERGER et al., 2001; SCHUELER et al., 1990), celles de molécules oxydées telles que les nitrates peut atteindre 35‰ (MICHALSKI et al., 2003; MORIN et al., 2006).

❖ Pinatubo

**Fig. 3.8.** Variation de la concentration de sulfate (cercles noirs) et de  $\Delta^{17}\text{O}$  (triangles rouges) de l'éruption volcanique du Pinatubo en fonction de la profondeur et par extension en fonction du temps. Les incertitudes sont exprimées à  $1\sigma$  près.

Dans le cas du sulfate du Pinatubo, l'augmentation des valeurs de  $\Delta^{17}\text{O}$  n'apparaît pas, le signal est relativement stable et la variation entre la valeur la plus élevée et la plus basse, n'est que de 0,5‰ et est très proche de l'incertitude de mesure. De plus les valeurs  $\Delta^{17}\text{O}$  du sulfate volcanique du Pinatubo varient entre 4,4 et 4,9‰ et sont inférieures à celles des sulfates de l'Agung. Ce résultat est surprenant car le nuage du Pinatubo a atteint une altitude plus élevée que celui de l'Agung et sachant que l'anomalie isotopique des radicaux OH de la stratosphère augmente avec l'altitude (LYONS, 2001; ZAHN et al., 2006), le sulfate volcanique du Pinatubo, devrait posséder une anomalie isotopique de l'oxygène supérieure à celle de l'Agung mais l'inverse se produit.

Le nuage volcanique du Pinatubo a atteint 27km d'altitude (MC CORMICK and VEIGA, 1992) et d'après les modèles de Lyons [2001] et Zahn et al. [2006], l'anomalie isotopique de l'oxygène des radicaux OH passe de 8 à 47‰ et de 10 à 32‰, respectivement, entre 15 et

27km d'altitude. En se basant sur les valeurs  $\Delta^{17}\text{O}$  des sulfates volcaniques du Pinatubo, l'anomalie isotopique des radicaux OH peut être estimée entre 17,6 et 19,6‰. Ces valeurs ne suivent pas la variation prévue par les modèles mais sont proches des valeurs moyennes de ceux-ci. Le modèle de Zahn et al. [2006] semble à nouveau être plus en accord avec nos estimations.

Nos calculs sont également en accord avec l'estimation faite à partir des sulfates volcaniques du Pinatubo enregistrés à Pôle Sud où l'anomalie isotopique des radicaux OH approchait 18‰ (SAVARINO et al., 2003a).

Ces résultats tendent à renforcer l'idée que le nuage volcanique du Pinatubo a subi un mélange et est plus homogène que celui de l'Agung.

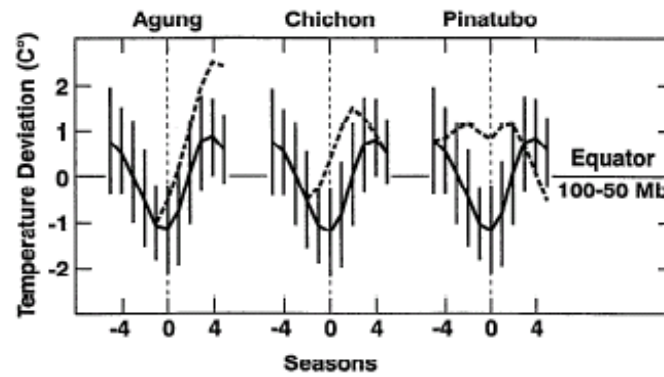
La mesure de l'anomalie isotopique du soufre faite à une profondeur de 135cm avait permis d'identifier une forte contribution du sulfate de l'éruption du Cerro Hudson, dont le nuage volcanique a atteint la haute troposphère - basse stratosphère et qui présente une valeur  $\Delta^{33}\text{S} \approx 0\text{‰}$ . Cette contribution dépendante de la masse diminuait le signal indépendant de la masse du Pinatubo. Un tel effet n'est pas visible dans le cas de l'anomalie isotopique de l'oxygène car même si un apport troposphérique important a pu être mis en évidence à la profondeur de 135cm, le sulfate du Cerro Hudson possède également une anomalie isotopique égale à 2,2‰ (SAVARINO et al., 2003a). Cette mesure avait été faite à Pôle Sud où le taux d'accumulation de neige est deux fois plus élevé qu'à Dôme C, et permet la séparation des signaux volcaniques du Cerro Hudson et du Pinatubo. Nous avons également vu dans le paragraphe 3.4. que des différences d'échantillonnage entre nos échantillons prélevés à Dôme C et ceux de Pôle Sud où seule la première année de dépôt de sulfate du Pinatubo avait été analysée (SAVARINO et al., 2003b), avait conduit à des mesures isotopiques différentes. En effet,  $\Delta^{33}\text{S}$  varie et change de signe et s'accompagne d'un appauvrissement en isotopes lourds au cours du temps. Ainsi si l'échantillon est prélevé au début ou à la fin du dépôt de sulfate, la composition isotopique en soufre sera différente. L'anomalie isotopique de l'oxygène quant à elle est relativement stable au cours du temps, l'échantillonnage n'est donc pas un paramètre déterminant dans l'interprétation des mesures isotopiques. L'échantillon prélevé à Pôle Sud qui ne contenait que la première année de dépôt de sulfate volcanique du Pinatubo et à partir duquel les mesures isotopiques du soufre avait été faites, avait également été utilisé pour déterminer la composition isotopique en oxygène (SAVARINO et al., 2003a). Les valeurs  $\Delta^{17}\text{O}$  sont égales à 4,7, 3,8 et 4,5‰ du début vers la fin de la première année de dépôt de sulfate volcanique du Pinatubo à Pôle Sud, respectivement. Nos résultats obtenus à Dôme C sont

donc tout à fait cohérents avec ceux de Pôle Sud.

Contrairement à l'anomalie isotopique du soufre, l'échantillonnage a peu d'importance sur l'anomalie isotopique de l'oxygène des sulfates du Pinatubo puisqu'elle est relativement stable au cours du temps.

### 3.5.3. Oscillation quasi-biennale (QBO)

L'une des explications des différences de transport des nuages de l'Agung et du Pinatubo, réside peut-être dans le phénomène d'oscillation quasi-biennale (QBO pour Quasi-biennial Oscillation), conséquence de la propagation d'ondes gravitationnelles dues à l'intrusion de masses d'air dans la stratosphère. Un phénomène d'oscillation se produit tous les 27 mois et conduit à une inversion de la direction des vents dans la stratosphère influençant la température et la chimie de cette zone de l'atmosphère (définition (ROBOCK, 2000)). Les éruptions de l'Agung et du Pinatubo ont eu lieu lors de phases différentes de l'oscillation quasi-biennale. La première s'est produite lorsque les vents se déplaçaient d'est en ouest, tandis que la seconde s'est produite alors que le sens de l'oscillation quasi-biennale changeait et passait d'ouest en est (LABITZKE and MC CORMICK, 1992). En effet, l'inversion du sens des vents dans la stratosphère en 1991, a eu lieu entre avril et mai à 30mbar ( $\approx 25\text{km}$  d'altitude) et entre juin et juillet à 50mbar ( $\approx 20\text{km}$  d'altitude) alors que le Pinatubo est entré en éruption le 15 juin 1991. La figure 3.9. montre que l'éruption de l'Agung s'est produite alors que l'oscillation quasi-biennale était dans sa phase la plus froide alors que le Pinatubo est entré en éruption lorsque l'oscillation quasi-biennale était dans sa phase la plus chaude. Angell et al. [1997] ont donc tenu compte de l'oscillation quasi-biennale pour donner une estimation de la hausse de la température de la basse stratosphère à la suite de ces éruptions volcaniques.



**Fig. 3.9.** Les lignes pleines représentent les variations moyennes de la température de la QBO dans la zone équatoriale 100-50mbar, les incertitudes sont représentées à  $2\sigma$  près et sont basées sur une moyenne de 12 cycles QBO. Les lignes en pointillés montrent les écarts de température engendrés par les éruptions volcaniques de l'Agung (1963), du El Chichòn (1982) et du Pinatubo (1991). Ces températures sont normalisées par rapport à la température de la QBO lors de la saison précédant les éruptions (ANGELL, 1997).

L'oscillation quasi-biennale a donc très probablement influencé le transport vertical et horizontal des nuages volcaniques (LABITZKE and MC CORMICK, 1992) et peut expliquer les différences entre les résultats de l'Agung et du Pinatubo.

### 3.6. Conclusion du chapitre

Les isotopes du soufre et de l'oxygène fournissent des informations différentes mais complémentaires. Les points principaux sont rappelés ici.

#### 3.6.1. Isotopes du soufre

Les résultats obtenus pour les éruptions volcaniques de l'Agung et du Pinatubo sont similaires en de nombreux points mettant en évidence un mécanisme commun aux éruptions stratosphériques. En effet, l'anomalie isotopique du soufre  $\Delta^{33}\text{S}$  change de signe avec le temps et varie entre +1‰ au début du dépôt de sulfate et -1‰ environ à la fin du dépôt. Ce changement de signe de  $\Delta^{33}\text{S}$  s'accompagne d'un appauvrissement en isotopes lourds avec le temps. Il apparaît alors que l'étape d'échantillonnage est déterminante dans l'interprétation des mesures isotopiques. De plus, la valeur moyenne de  $\Delta^{33}\text{S}$  de la totalité des sulfates déposés à la suite des éruptions volcaniques, est non nulle et positive malgré la variation temporelle du signal isotopique.



Nous avons également démontré que tout le fractionnement indépendant de la masse était créé à partir d'une réaction de photolyse (photo-oxydation) de  $\text{SO}_2$ , il s'agit donc d'un phénomène rapide qui se produit en un mois environ. Les aérosols semblent jouer un rôle primordial dans la transmission de l'anomalie isotopique.

### 3.6.2. Isotopes de l'oxygène

Les valeurs  $\Delta^{17}\text{O}$  des sulfates volcaniques de l'Agung et du Pinatubo, supérieures aux valeurs obtenues pour le bruit de fond, sont caractéristiques d'une oxydation dans la stratosphère par les radicaux OH. La composition isotopique de l'oxygène s'est révélée être un traceur fiable d'un mécanisme d'oxydation stratosphérique commun aux deux éruptions étudiées mais elle a également mis en évidence des différences de transport et de dynamique des nuages volcaniques. La composition isotopique de l'oxygène du sulfate de l'Agung est directement liée à l'altitude du nuage qui ne semble pas avoir subi de mélange vertical. Les mesures isotopiques du sulfate du Pinatubo montrent que le nuage a subi un mélange pendant son transport. Ce mélange est probablement dû à l'oscillation quasi-biennale, puisque l'éruption volcanique du Pinatubo s'est produite au moment de son inversion.

La composition isotopique de l'oxygène de l'Agung peut donc être une source importante d'information quant à l'estimation de l'anomalie isotopique de l'oxygène des radicaux OH en fonction de l'altitude. Ces données pourront être utilisées pour contraindre les modèles tels que ceux de Lyons [2001] ou Zahn et al. [2006].

### 3.7. Références bibliographiques

- Alexander B., Park R. J., Jacob D. J., Li Q. B., Yantosca R. M., Savarino J., Lee C. C. W., and Thiemens M. H. (2005) Sulfate formation in sea-salt aerosols: Constraints from oxygen isotopes. *Journal of Geophysical Research* **110**(doi:10.1029/2004JD005659).
- Alexander B., Savarino J., Barkov N. I., Delmas R. J., and Thiemens M. H. (2002) Climate driven changes in the oxidation pathways of atmospheric sulfur. *Geophysical Research Letters* **29**(14).
- Anderson S. M., Morton J., and Mauersberger K. (1989) Laboratory measurements of ozone isotopomers by tunable diode laser absorption spectroscopy. *Chemical Physics Letters* **156**, 175-180.
- Angell J. K. (1997) Stratospheric warming due to Agung, El Chichon and Pinatubo taking into account the quasi-biennial oscillation. *Journal of Geophysical Research* **102**(D8), 9479-9485.
- Bekki S. and Pyle J. A. (1994) A two-dimensional modeling study of the volcanic eruption of Mount Pinatubo. *Journal of Geophysical Research* **99**(D9), 18861-18869.
- Bluth G. J. S., Doiron S. D., Schneltzler C. C., Krueger A. J., and Walter L. S. (1992) Global tracking of the SO<sub>2</sub> clouds from the June 1991 Mount Pinatubo eruptions. *Geophysical Research Letters* **19**(2), 151-154.
- Cadle R. D., Kiang C. S., and Louis J. F. (1976) The global scale dispersion of the volcanic clouds from major volcanic eruptions *Journal of Geophysical Research* **81**, 3125-3132.
- Castleman J. A. W., Munkelwitz H. R., and Manowitz B. (1973) Contribution of volcanic sulphur compounds to the stratospheric aerosol layer. *Nature* **244**, 345-346.
- Castleman J. A. W., Munkelwitz H. R., and Manowitz B. (1974) Isotopic studies of the sulfur component of the stratospheric aerosol layer. *Tellus* **26**, 222-234.
- Cole-Dai J. and Mosley-Thompson E. (1999) The Pinatubo eruption in South Pole snow and its potential value to ice-core paleovolcanic records. *Annals of Glaciology* **29**, 99-105.
- Doiron S. D., Scott Z., Bluth G. J. S., Schneltzler C. C., and Krueger A. J. (1991) Transport of the Cerro Hudson SO<sub>2</sub> cloud. *EOS Transaction AGU* **72**, 489-490.
- Dyer A. J. and Hicks B. B. (1968) Global spread of volcanic dust from the Bali eruption of 1963. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* **94**, 545-554.
- Farquhar J., Bao H., and Thiemens M. H. (2000) Atmospheric Influence of Earth's Earliest Sulfur Cycle. *Science* **289**, 756-758.

- Farquhar J. and Wing B. A. (2003) Multiple sulfur isotopes and the evolution of the atmosphere. *Earth and Planetary Science Letters* **213**, 1-13.
- Gleason J. F., Bhartia P. K., Herman J. R., Mc Peters R., Newman P., Stolarski R. S., Flynn L., Labow G., Larko D., Seftor C., Wellemeyer C., Komhyr W. D., Miller A. J., and Planet W. (1993) Record low global ozone in 1992. *Science* **260**, 523-526.
- Greenblatt G. D. and Howard C. J. (1989) Oxygen atom exchange in the interaction of  $^{18}\text{OH}$  with several other small molecules. *J. Phys. Chem.* **93**, 1035-1042.
- Janssen C. (2005) Intramolecular isotope distribution in heavy ozone ( $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$  and  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ). *Journal of Geophysical Research* **110**(D08308), doi:10.1029/2004JD005479.
- Janssen C., Guenther J., Krankowsky D., and Mauersberger K. (1999) Relative formation rates of  $^{50}\text{O}_3$  and  $^{52}\text{O}_3$  in  $^{16}\text{O}$ - $^{18}\text{O}$  mixtures. *Journal of Chemical Physics* **111**, 7179-7182.
- Johnston J. C. and Thiemens M. H. (1997) The isotopic composition of tropospheric ozone in three environments. *Journal of Geophysical Research* **102**(D21), 25395-25404.
- Krankowsky D., Bartecki F., Klees G. G., and Mauersberger K. (1995) Measurement of heavy isotope enrichment in tropospheric ozone. *Geophysical Research Letters* **22**, 1713-1716.
- Krueger A. J., Walter L. S., Bhartia P. K., Schneltzler C. C., Krotkov N. A., Sprod I., and Bluth G. J. S. (1995) Volcanic sulfur dioxide measurements from the total ozone mapping spectrometer instruments. *Journal of Geophysical Research* **100**(D7), 14057-14076.
- Labitzke K. and Mc Cormick M. P. (1992) Stratospheric temperature increases due to Pinatubo aerosols. *Geophysical Research Letters* **19**(2), 207-210.
- Lambert A., Grainger R. G., Rodgers C. D., Taylor F. W., Mergenthaler J. L., Kumer J. B., and Massie S. T. (1997) Global evolution of the Mt. Pinatubo volcanic aerosols observed by the infrared limb-sounding instruments CLAES and ISAMS on the Upper Atmosphere Research Satellite. *Journal of Geophysical Research* **102**(D1), 1495-1512.
- Legrand M. and Wagenbach D. (1999) Impact of the Cerro Hudson and Pinatubo volcanic eruptions on the Antarctic air and snow chemistry. *Journal of Geophysical Research* **104**(D1), 1581-1596.
- Lyons J. R. (2001) Transfer of the mass-independent fractionation in ozone to other oxygen-containing radicals in the atmosphere. *Geophysical Research Letters* **28**(17), 3231-3234.

- Mauersberger K., Erbacher B., Krankowsky D., Gunther J., and Nickel R. (1999) Ozone Isotope Enrichment: Isotopomer-Specific Rate Coefficients. *Science* **283**, 370-372.
- Mauersberger K., Lammerzahl P., and Krankowsky D. (2001) Stratospheric ozone isotope enrichments-revisited. *Geophysical Research Letters* **28**(16), 3155-3158.
- Mc Cormick M. P., Thomason L. W., and Trepte C. R. (1995) Atmospheric effects of the Mt Pinatubo eruption. *Nature* **373**, 399-404.
- Mc Cormick M. P. and Veiga R. E. (1992) SAGE II Measurements of early Pinatubo aerosols. *Geophysical Research Letters* **19**, 155-158.
- Michalski G., Scott Z., Kabling M., and Thiemens M. H. (2003) First measurements and modeling of  $\Delta^{17}\text{O}$  in atmospheric nitrate. *Geophysical Research Letters* **30**(16).
- Mojzsis S. J., Coath C. D., Greenwood J. P., McKeegan K. D., and Harrison T. M. (2003) Mass-independent isotope effects in Archean (2.5 to 3.8 Ga) sedimentary sulfides determined by ion microprobe analysis. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **67**(9), 1635-1658.
- Morin S., Savarino J., Bekki B., Gong S., and Bottenheim J. W. (2006) Pronounced signature of Arctic surface ozone depletion events after polar sunrise on  $\Delta^{17}\text{O}$  in atmospheric nitrate. *Atmos. Chem. Phys.*
- Mossop S. C. (1964) Volcanic dust collected at an altitude of 20km. *Nature* **203**, 824-827.
- Ono S., Eigenbrode J. L., Pavlov A. A., Kharecha P., Rumble III D., Kasting J. F., and Freeman K. H. (2003) New insights into Archean sulfur cycle from mass-independent sulfur isotope records from the Hamersley Basin, Australia. *Earth and Planetary Science Letters* **213**, 15-30.
- Read W. G., Froidevaux L., and Waters J. W. (1993) Microwave Limb Sounder measurements of stratospheric SO<sub>2</sub> from the Mt. Pinatubo volcano. *Geophysical Research Letters* **20**, 1299-1302.
- Robock A. (2000) Volcanic eruptions and climate. *Reviews of Geophysics* **38**(2), 191-219.
- Savarino J., Bekki S., Cole-Dai J., and Thiemens M. H. (2003a) Evidence from sulfate mass independent oxygen isotopic compositions of dramatic changes in atmospheric oxidation following massive volcanic eruptions. *Journal of Geophysical Research* **108**(D21).
- Savarino J., Lee C. C. W., and Thiemens M. H. (2000) Laboratory oxygen isotopic study of sulfur (IV) oxidation: Origin of the mass-independent oxygen isotopic anomaly in atmospheric sulfates and sulfate mineral deposits on Earth. *Journal of Geophysical Research* **105**(D23), 29079-29088.

- Savarino J., Romero A., Cole-Dai J., Bekki S., and Thiemens M. H. (2003b) UV induced mass-independent sulfur isotope fractionation in stratospheric volcanic sulfate. *Geophysical Research Letters* **30**(21).
- Savarino J. and Thiemens M. H. (1999) Analytical procedure to determine both  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{17}\text{O}$  of  $\text{H}_2\text{O}_2$  in natural water and first measurements. *Atmospheric Environment* **33**, 3683-3690.
- Schueler B., Morton J., and Mauersberger K. (1990) Measurements of isotopic abundances in collected stratospheric ozone samples. *Geophysical Research Letters* **17**, 1295-1298.
- Stowe L. L., Carey R. M., and Pellegrino P. P. (1992) Monitoring the Mt. Pinatubo aerosol layer with NOAA/11 AVHRR data. *Geophysical Research Letters* **19**(2), 159-162.
- Volz F. E. (1965) Note on the global variation of stratospheric turbidity since the eruption of Agung Volcano. *Tellus* **17**, 513-515.
- Zahn A., Franz P., Bechtel C., Groob J.-U., and Rockmann T. (2006) Modelling the budget of middle atmospheric water vapour isotopes. *Atmos. Chem. Phys.* **6**, 2073-2090.

## *Chapitre IV*

### *Etude des anomalies isotopiques de l'oxygène et du soufre dans 12 éruptions volcaniques majeures des derniers 1000 ans*

#### **4.1. Introduction**

Grâce à l'étude des sulfates volcaniques de l'Agung et du Pinatubo, nous avons mis en évidence la stabilité de l'anomalie isotopique de l'oxygène lorsque le nuage volcanique subit un mélange vertical pendant son transport, et le changement de signe de l'anomalie isotopique du soufre. Malgré l'inversion de signe de l'anomalie isotopique du soufre d'une phase positive à une phase négative, le signal intégré sur toute la durée du dépôt de sulfate reste non nul. De plus, les résultats obtenus à partir des sulfates de l'Agung et du Pinatubo sont similaires en de nombreux points, ce qui amène à penser qu'il existe un mécanisme commun et caractéristique des éruptions stratosphériques vis-à-vis des compositions isotopiques. L'étude d'éruptions volcaniques dans leur globalité présente donc un grand intérêt puisque nous connaissons l'évolution temporelle de la composition isotopique du sulfate.

L'objectif de ce travail est de créer une base de données sur le sulfate d'origine volcanique en utilisant les anomalies isotopiques du soufre et de l'oxygène pour tester leur capacité à devenir de nouveaux traceurs glaciologiques. L'anomalie isotopique du soufre du sulfate volcanique est créée à partir de réactions de photolyses de  $\text{SO}_2$  dans la stratosphère,  $\Delta^{33}\text{S}$  est donc potentiellement un indicateur de la nature stratosphérique ou troposphérique d'une éruption qui est souvent le paramètre indéterminé dans l'étude des archives glaciaires.

L'anomalie isotopique de l'oxygène quant à elle, renseigne sur les voies d'oxydation du dioxyde de soufre dans l'atmosphère. Nous verrons quels sont les avantages et les limites de ces traceurs.

Nous avons étudié douze signaux volcaniques enregistrés dans les archives glaciaires de Dôme C au cours du dernier millénaire. Trois carottes de glace ont été nécessaires pour procéder à l'analyse isotopique des sulfates volcaniques (cf. chapitre 2 paragraphe 2.3.). Malgré cet effort, et compte tenu des techniques analytiques existantes, les signaux n'ont pu être analysés que dans leur globalité.

Ce chapitre est consacré à la description de ces douze éruptions volcaniques puis à la présentation des résultats des mesures isotopiques du soufre et de l'oxygène. Lors de la discussion, nous verrons quelles informations glaciologiques ces mesures nous apportent, puis nous vérifierons la cohérence de ces données avec l'étude temporelle de l'Agung et du Pinatubo et nous terminerons par une comparaison de nos résultats avec les expériences de photolyses de SO<sub>2</sub> menées en laboratoire avant de conclure ce chapitre par un rappel des points importants.

## **4.2. Description des éruptions volcaniques**

### **4.2.1. Éruptions volcaniques du dernier millénaire**

L'identification des signaux volcaniques des derniers 1000 ans à Dôme C, a été effectuée grâce à la comparaison de nos mesures de conductivité électrique de la glace avec les mesures des concentrations de sulfate obtenues par chromatographie ionique le long de la carotte de glace EPICA (European Project for Ice Coring in Antarctica : forage profond de plus de 3270m à Dôme C) (CASTELLANO et al., 2005).

**Tableau 4.1.** Liste des éruptions volcaniques du dernier millénaire à Dôme C (CASTELLANO et al., 2005)

Event	Depth, m	Year AD (EDC1 Model)	Year AD (This Work)	$\Delta$ Age	Maximum $\text{SO}_4^{2-}$ Concentration, $\mu\text{g l}^{-1}$	Volcanic Flux, $\text{kg km}^{-2}$	Volcanic Eruption
A	0.64	-	1992	-	313.2	10.7	Pinatubo + Hudson
B	2.95	-	1964	-	362.5	8.4	Agung
1	8.00	1894	1887	7	140.0	3.1	Krakatua
2	8.35	1888	1881	7	289.4	9.3	Cotopaxi
3	9.54	1868	1861	7	138.8	4.1	Makjan-Cotopaxi-Fuego
4	12.34	1820	1816	4	605.7	39.3	Tambora
5	12.68	1814	1807	7	270.5	10.2	unknown 1809
6	15.36	1764	1758	6	173.6	4.5	Jorullo-Taal
7	18.62	1700	1696	4	184.6	8.8	Serua
8	19.70	1678	1675	3	141.8	5.3	Gamkonora
9	22.20	1625	1624	1	174.6	8.0	Subantarctic
10	23.20	1603	1601	2	193.6	13.4	Huaynaputina
11	28.90	1473	1480	-7	182.4	9.5	?
12	29.77	1453	1460	-7	398.6	31.7	Kuwae
13	34.55	1341	1347	-6	211.4	10.4	?
14	36.96	1283	1288	-5	257.5	22.4	?
15	37.64	1267	1271	-4	304.2	20.5	?
16	38.12	1255	1259	-4	637.1	60.4	?
17	39.22	1228	1230	-2	336.9	25.2	?
18	40.79	1189	1190	-1	226.8	18.0	?
19	41.52	1171	1170	1	310.8	20.8	?

L'incertitude sur l'âge estimé des éruptions, à partir de la datation du modèle EDC1 (SCHWANDER et al., 2001) pour la période couvrant l'Holocène, s'élève à  $\pm 10$  ans jusqu'à 700ans avant notre ère et atteint  $\pm 200$  ans entre 700 et 10 000 ans avant notre ère. Castellano et al. [2005] ont utilisé cinq événements bien identifiés lors du dernier millénaire, et ont appliqué une interpolation polynomiale entre ces cinq horizons volcaniques pour estimer l'âge des autres éruptions : il s'agit de la datation notée 'this work'. Les concentrations maximales mesurées dans la glace sont également reportées ainsi que le dépôt de sulfate (noté flux volcanique dans le tableau qui correspond à la soustraction de la concentration de sulfate de bruit de fond à la concentration totale de sulfate, l'ensemble est multiplié par la longueur et la densité de l'échantillon).

Parmi les 19 signaux volcaniques repérés entre 8 et 42m (CASTELLANO et al., 2005), la moitié ne sont pas identifiés, c'est-à-dire que la situation géographique du volcan ou la date à laquelle il est entré en éruption sont inconnus, justifiant la nécessité de disposer de nouveaux traceurs de leur impact climatique supposé. Quelques éruptions volcaniques sont tout de même documentées.



▪ **Krakatoa (1883 A.D.)**

L'éruption volcaniques du Krakatoa (27 août 1883, 6°S, Indonésie) a injecté 50Tg de SO<sub>2</sub> dans l'atmosphère (PINTO et al., 1989). Un indice VEI (Volcanic Explosive Index) de 6 et un indice DVI (Dust Volcanic Index) de 1000 lui ont été attribué (PINTO et al., 1989). Le nuage du Krakatoa a encerclé la Terre en deux semaines (ROBOCK, 2000). Ce signal volcanique n'est pas un repère stratigraphique car l'éruption volcanique du Tarawera (1886, Nouvelle-Zélande) s'est produite à la même période et rend parfois difficile l'identification du Krakatoa.

Les éruptions suivantes sont utilisées en qualité de repères stratigraphiques pour la datation d'autres éruptions volcaniques (CASTELLANO et al., 2005; COLE-DAI et al., 2000). Elles sont facilement identifiables car elles ont injecté plusieurs dizaines de Tg de SO<sub>2</sub> dans l'atmosphère :

▪ **Tambora (1816 A.D.)**

L'éruption volcanique du Tambora (10 avril 1815, 8°S, Indonésie) a injecté plus de 100 Tg de SO<sub>2</sub> dans l'atmosphère, cette quantité est 50 fois supérieure à celle du Pinatubo (1991) (PINTO et al., 1989). Le pic de sulfate correspondant à cette éruption est donc facilement identifiable par conductivité électrique ou par chromatographie ionique. Un indice VEI de 7, et un indice DVI de 3000 lui ont été attribués (PINTO et al., 1989). Avant 1815, le volcan culminait à 4300m environ, mais l'éruption fut tellement violente et importante que le Tambora perdit 1400 m d'altitude par la suite (SELF et al., 1984). Les recueils de récits de l'époque font état de « trois colonnes de flamme » visibles au dessus du cratère probablement à cause de fissures créées au sommet du volcan (SELF et al., 1984). Suite aux effets climatiques de cette éruption, l'année 1816 est connue pour avoir été particulièrement rude en Europe, elle fut d'ailleurs nommée 'l'année sans été'.

▪ **Kuwae (~1450 A.D.)**

Une éruption volcanique avait été repérée dans les carottes de glace d'Antarctique (DELMAS et al., 1992) à un âge estimé à 1450 A.D., mais la provenance du signal restait inconnue. Puis, des études furent menées dans la région du Vanuatu et une immense caldeira recouverte de 100m de dépôt, fut découverte (MONZIER et al., 1994). L'éruption volcanique du Kuwae (17°S, Vanuatu) semble avoir eu un impact important sur le climat, les dépôts volcaniques mesurés en Antarctique sont presque aussi importants que ceux du Tambora (CASTELLANO et

al., 2005; ZIELINSKI, 1995). L'étude des cernes des arbres a montré que l'été 1453 fut l'un des quatre plus froids des 600 dernières années, les autres étés les plus froids suivirent les éruptions volcaniques du Huaynaputina (1600A.D., Pérou), Tambora (1815A.D) et Parker (1641A.D., Philippines) (BRIFFA et al., 1998). La quantité de SO<sub>2</sub> émise dans l'atmosphère est estimée à 58-67 Tg d'après des enregistrements glaciologiques (ZIELINSKI, 1995) et un indice VEI de 6 lui a été attribué.

#### ▪ 1259 UE

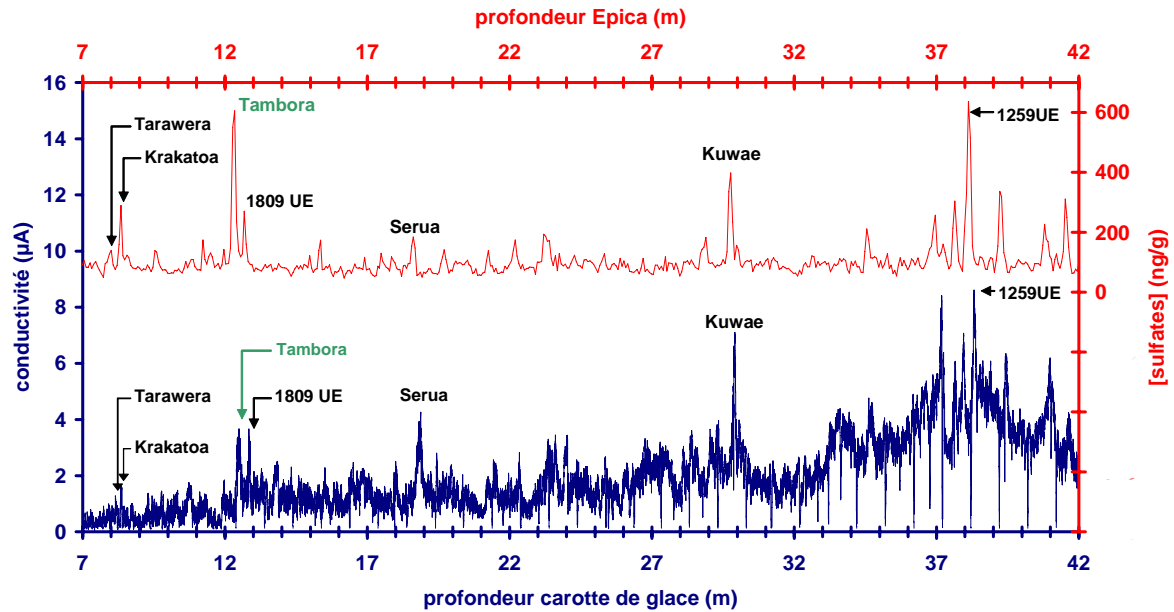
1259 UE signifie 1259 « unknown event » car cette éruption volcanique s'est produite en 1259 mais la situation géographique du volcan reste incertaine. L'analyse des cendres volcaniques semble indiquer qu'il pourrait s'agir du volcan El Chichòn (Mexique) (PALAIS et al., 1990).

L'éruption volcanique 1259UE est la plus importante des 10 000 dernières années, la quantité de SO<sub>2</sub> émise dans l'atmosphère est estimée à 349 Tg (ZIELINSKI, 1995). Une forte activité volcanique est enregistrée autour de l'événement 1259UE, avec pas moins de six signaux volcaniques.

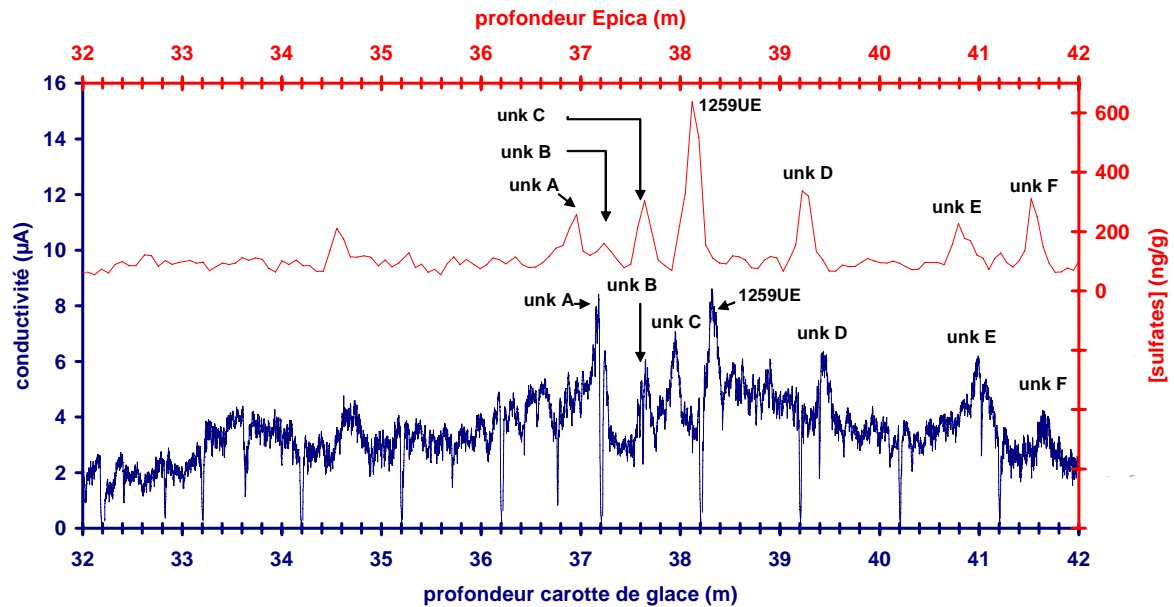
#### 4.2.2. Repérage des éruptions volcaniques par conductivité

Nous avons utilisé la méthode de conductivité électrique pour détecter les signaux volcaniques enregistrés dans les trois carottes de glace analysées (cf. description du dispositif chapitre 2) et afin de s'assurer que les pics de conductivité correspondaient effectivement aux augmentations de concentrations d'ions sulfate et non pas à un autre ion ou à des artéfacts de mesures, nous avons superposé le profil de conductivité à celui des ions sulfate établi par Castellano et al. [2005].

Nous avons étudié 12 des 19 éruptions volcaniques identifiées par Castellano et al. [2005] à des profondeurs comprises entre 8 et 42 m.



**Fig. 4.1.** Repérage des signaux volcaniques par conductivité électrique sur la carotte de glace de Dôme C de 7 à 42m (courbe bleue) et comparaison avec le profil d'ions sulfate réalisé le long de la carotte de glace EPICA (courbe rouge) (CASTELLANO et al., 2005).



**Fig. 4.2.** Zoom sur la zone 32-42m de la figure 4.1. repérage des signaux volcaniques par conductivité électrique sur la carotte de glace de Dôme C (courbe bleue) et comparaison avec le profil d'ions sulfate réalisé le long de la carotte de glace EPICA (courbe rouge) (CASTELLANO et al., 2005).

#### 4.2.2.1. Dénomination des éruptions

Nous avons utilisé les dénominations des éruptions volcaniques de Castellano et al. [2005], excepté pour les désignations du Krakatoa en l'an 1887 et du Cotopaxi en l'an 1881 (tableau 4.1). En effet, la quantité de soufre attribuée à l'éruption appelée Cotopaxi semble assez élevée par rapport à celui du signal volcanique désigné sous le nom de Krakatoa et dont le flux intégré volcanique est faible sachant que la quantité de SO<sub>2</sub> émise par ce volcan est estimée à 50Tg (PINTO et al., 1989). Il est probable que l'éruption nommée Cotopaxi dans la classification de Castellano et al. [2005] corresponde à l'éruption du Krakatoa et que l'éruption appelée Krakatoa par Castellano et al. [2005] soit en réalité le signal volcanique du Tarawera (1886, Nouvelle-Zélande, VEI = 5 (GRANIER et al., 2004)). Legrand et al. [1987], Delmas et al. [1992] et Cole-Dai et al. [2000], ont identifié ce double pic par le Tarawera et le Krakatoa. La datation est toujours problématique et ne permet pas une identification absolue des signaux volcaniques mais nous garderons les notations Tarawera (âge donné par Castellano et al. [2005] 1887) et Krakatoa (âge donné par Castellano et al. [2005] 1881) pour la suite.

Nous avons conservé la notation Serua (1693, Mer de Banda) à la date 1696 donnée par Castellano et al. [2005], ainsi que le Kuwae qui est facilement repérable. Les événements inconnus bien datés à 1809 et 1259 ans sont nommés 1809 UE et 1259 UE, respectivement. Les six éruptions volcaniques qui entourent l'événement 1259 UE ne sont pas formellement datées et sont très rapprochées, aussi, pour ne pas créer de confusion en utilisant la notation année-UE, nous les avons classées par une notation simple de type unknown A, B,...F. L'éruption du Tambora (1816) est notée sur la figure 4.1. pour repère, mais n'a pas été analysée à Dôme C.

#### 4.2.2.2. Le bruit de fond

L'analyse isotopique du soufre et de l'oxygène nécessite 3µmol de sulfate, ce qui signifie qu'en condition de bruit de fond, où les concentrations de sulfate sont faibles ( $\approx 80\text{ng.g}^{-1}$  de sulfate à Dôme C (UDISTI et al., 2004)), plus d'un mètre de carotte de glace de 10cm de diamètre, sont nécessaires pour réunir ces 3µmol. Afin d'améliorer les mesures de bruit de fond, nous avons décidé de doubler la quantité de sulfate nécessaire à l'analyse isotopique, soient 6 µmol, ce qui implique la mobilisation de plus de deux mètres de carotte de glace. Il n'est pas facile de prélever deux mètres de carottes de glace encadrant l'éruption que l'on veut étudier car il faut soigneusement éviter le sulfate d'origine volcanique se

trouvant à proximité, aussi, nous avons mesuré seulement deux échantillons de bruit de fond. Le bruit de fond 1 correspond au mélange de la glace aux profondeurs suivantes : 725-805cm, 1025-1223cm, 1323-1413cm, tandis que le bruit de fond 2 correspond à la profondeur 3008-3208cm. Le bruit de fond 1 a nécessité presque 4 m de carotte de glace car une partie de la carotte de glace se situait dans la neige (entre 0 et 10m), où la densité est plus faible que celle du névé.

#### 4.2.3. Volcanisme bipolaire

L'enregistrement du même horizon volcanique dans la neige des deux pôles signifie en principe que l'éruption volcanique est stratosphérique. En effet, un signal volcanique préservé à la fois en Antarctique et au Groenland est souvent l'indication d'un transport du sulfate dans la stratosphère, car il peut ainsi se répartir sur toute la surface du globe. Les volcans localisés près de l'équateur sont les plus susceptibles de produire de tels effets puisque le nuage volcanique peut se disperser rapidement dans les deux hémisphères (GRANIER et al., 2004).

Grâce à l'étude des concentrations de sulfate, Langway et al. [1995] ont pu identifié 11 éruptions volcaniques enregistrées dans les archives glaciaires des deux pôles lors du dernier millénaire. Ces éruptions sont datées de 1885, 1836, 1816, 1459, 1287, 1259, 1228, 1168. Parmi ces 11 éruptions, certaines font partie de celles que nous avons échantillonnées. Aux dates 1885, 1816, 1810, 1459, 1287, 1278, 1259, 1228, 1168, correspondent les éruptions volcaniques du Krakatoa, Tambora, unknown 1809, Kuwae, unknown A, unknown B, 1259 UE, unknown D, unknown F, respectivement. Ces éruptions volcaniques ont une forte probabilité d'être d'origine stratosphérique, mais le fait que les autres événements identifiés dans les carottes de glace de Dôme C ne se retrouvent pas dans les carottes de glace du Groenland, ne signifie pas pour autant qu'ils soient troposphériques. A titre d'exemple, les signaux volcaniques de l'Agung et du Pinatubo, qui sont clairement des éruptions stratosphériques, ne sont pourtant pas visibles dans la neige du Groenland (CLAUSEN et al., 1997). L'augmentation des émissions de soufre d'origine anthropique dans les pays industrialisés de l'hémisphère Nord ont provoqué une augmentation des concentrations de sulfate (MAYEWSKI et al., 1990) mesurées dans la neige du Groenland, et rendent l'identification des signaux volcaniques particulièrement difficile. A l'inverse, le sulfate volcanique visible dans les deux hémisphères ne provient pas forcément du même événement. En effet, une analyse récente des tephres de l'événement 1809 UE dans une carotte de glace

de la province du Yukon (Canada) a montré qu'ils n'avaient pas la même composition que ceux retrouvés en Antarctique (YALCIN et al., 2006). Cette étude suggère qu'une deuxième éruption volcanique s'est produite dans l'hémisphère Nord à la même époque mais cela n'exclut pas que le fait que le sulfate enregistré en Antarctique soit d'origine stratosphérique.

Le volcanisme bipolaire peut être un bon indicateur d'éruptions volcaniques stratosphériques mais le cas de l'événement 1809UE montre que cette approche est parfois limitée. Nous proposons donc d'étudier les anomalies isotopiques de l'oxygène et du soufre pour apporter de nouvelles informations sur ces horizons volcaniques et les comparer avec les données de volcanisme bipolaire.

### **4.3. Résultats – Correction des mesures isotopiques**

La correction des mesures isotopiques du soufre et de l'oxygène s'est avérée problématique à cause du manque d'échantillons de bruit de fond proches de chaque éruption. La méthode de correction que nous avons employée est approximative mais représente la seule approche pour déterminer les anomalies isotopiques du soufre et de l'oxygène des sulfates volcaniques.

#### **4.3.1. Isotopes du soufre**

Au cours de cette étude, nous avons mesuré quatre bruits de fond, ceux des signaux volcaniques de l'Agung et du Pinatubo et les bruits de fond 1 et 2 répartis sur les derniers 1000 ans. Ils ne possèdent pas d'anomalie isotopique du soufre car les sulfates proviennent de la troposphère et ne sont pas soumis à des réactions de photolyse de  $\text{SO}_x$  ( $\text{SO}_x = \text{SO}, \text{SO}_2, \text{SO}_3$ ), ainsi, toutes les valeurs  $\Delta^{33}\text{S}$  sont inférieures à l'incertitude de mesure égale à  $\pm 0,12\%$  ( $2\sigma$ ). En effet, dans le cas d'une atmosphère non perturbée par une éruption volcanique, le sulfate « en excès » déposé en Antarctique est majoritairement d'origine biogénique. L'analyse d'aérosols marins près des côtes Pacifique et de l'Atlantique Nord a permis d'estimer la valeur  $\delta^{34}\text{S}$  du sulfate d'origine biogénique à  $15,6 \pm 3,1\%$  (CALHOUN et al., 1991) et  $22\%$  (MC ARDLE and LISS, 1995). Une estimation a également été faite à partir du sulfate de bruit de fond déposé dans la neige de Pôle Sud, où la valeur  $\delta^{34}\text{S}$  du sulfate biogénique est égale à  $18,6 \pm 0,9\%$  (PATRIS et al., 2000). Dôme C et Pôle Sud se situent sur le haut plateau Antarctique et les contributions de sulfate de bruit de fond sont semblables pour ces deux

sites. La valeur  $\delta^{34}\text{S}$  du sulfate de sel de mer quant à elle, est égale à 21‰ (REES et al., 1978) mais il représente seulement 10% du sulfate total de nos échantillons. La proportion de sulfate d'origine biogénique varie à l'échelle annuelle avec des maxima de concentration pendant l'été mais nous avons échantillonné plusieurs mètres de carottes de glace pour les bruits de fond représentant plusieurs dizaines d'années, les variations annuelles de concentrations de sulfate peut donc être négligée. Puisque les contributions des différentes sources sont relativement stables et que leurs compositions isotopiques en soufre varient peu, la composition isotopique en soufre des bruits de fond doit également rester stable, ce que nous pouvons confirmer par nos mesures (tableau 4.2). Il est donc possible de calculer des valeurs isotopiques moyennes et les écarts-types correspondants qui seront utilisés pour appliquer une correction au sulfate d'origine volcanique.

**Tableau 4.2.** Composition isotopique en soufre des bruits de fond.

nom	[sulfates] (ng/g)	$n_{\text{sulfates}}$ ( $\mu\text{mol}$ )	$\delta^{33}\text{S}$ (‰)	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	$\delta^{36}\text{S}$ (‰)	$\sigma_{\delta^{36}\text{S}}$ (‰)	$\Delta^{33}\text{S}$ (‰)	$\Delta^{36}\text{S}$ (‰)	$\sigma_{\Delta^{36}\text{S}}$ (‰)
bruit de fond 1	78	7,3	5,89	11,45	20,63	0,60	0,01	-1,35	0,70
bruit de fond 2	75	4,6	7,89	15,30	29,19	1,00	0,04	-0,24	1,00
bruit de fond Agung	85	6,6	7,15	13,90	25,99	0,26	0,01	-0,74	0,32
bruit de fond Pinatubo	66	4,71	7,34	14,21	27,18	0,80	0,05	-0,13	0,82
moyenne			7,07	13,72	25,75		0,03	-0,62	
écart-type			0,84	1,62	3,66		0,02	0,56	

(Les anomalies isotopiques  $\Delta^{36}\text{S}$  du sulfate de bruit de fond devraient être proches de 0‰. Cette différence s'explique par le fait que la mesure de l'isotope  $^{36}\text{S}$  est difficile à cause de sa faible abondance relative et de la taille de nos échantillons qui est parfois insuffisante pour obtenir une mesure correcte de cet isotope. Les valeurs  $\Delta^{36}\text{S}$  restent cependant dans l'intervalle de confiance à  $2\sigma$  près, excepté le bruit de fond de l'Agung qui est légèrement au-dessous de l'incertitude.)

La correction des mesures isotopiques du soufre contenu dans le sulfate volcanique se fait d'après les équations suivantes (cf. chapitre 3) :

$$f_b + f_v = 1 \quad \text{Eq. 4.1}$$

$$f_b = [\text{SO}_4^{2-}]_b / [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{tot}} \quad \text{Eq. 4.2}$$

$$f_v = 1 - [\text{SO}_4^{2-}]_b / [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{tot}} \quad \text{Eq. 4.3}$$

où  $[\text{SO}_4^{2-}]_b$  et  $[\text{SO}_4^{2-}]_v$  sont les concentrations en ions sulfate non volcanique (= bruit de fond) et volcanique, respectivement.  $f_b$  et  $f_v$  sont les fractions de sulfate de bruit de fond et volcanique, respectivement.

La composition isotopique de chaque échantillon est décrite par :

$$\delta_{\text{mes}} = f_b \delta_b + f_v \delta_v \quad \text{Eq. 4.4}$$

La composition isotopique du sulfate volcanique est donc :

$$\delta_v = (\delta_{\text{mes}} - f_b \delta_b) / f_v \quad \text{Eq 4.5}$$

où  $\delta_{\text{mes}}$  représente  $\delta^{33}\text{S}$ ,  $\delta^{34}\text{S}$  ou  $\delta^{36}\text{S}$  du sulfate total mesuré;  $\delta_b$  et  $\delta_v$  représentent la composition isotopique du sulfate non volcanique et volcanique, respectivement.

Nous avons utilisé les concentrations en ions sulfate de la carotte de glace EPICA avant et après le signal volcanique (CASTELLANO et al., 2005) pour calculer une concentration moyenne de bruit de fond proche de chaque éruption et ainsi déterminer les fractions de sulfate d'origine volcanique ou de bruit de fond des échantillons notées  $f_v$  et  $f_b$ , respectivement (tableau 4.3.).

**Tableau 4.3.** Concentrations en ions sulfate des échantillons volcaniques et calcul d'une concentration en ions sulfate moyenne basée sur les mesures faites le long de la carotte de glace EPICA (CASTELLANO et al., 2005)

nom	profondeur (m)	[sulfates] échantillon (ng/g)	$n_{\text{SO}_4}$ ( $\mu\text{mol}$ )	[sulfates] EPICA haut carotte (ng/g)	[sulfates] EPICA bas carotte (ng/g)	[sulfates] EPICA moyenne (ng/g)	$F_v$	$F_{bg}$
<b>Tarawera</b>	8,15	128	0,6	100	76	88	0,32	0,68
<b>Krakatoa</b>	8,35	135	0,6	76	108	92	0,32	0,68
<b>1809 UE</b>	12,85	398	3,7	118	98	108	0,73	0,27
<b>Serua</b>	18,85	168	3,7	79	56	67	0,60	0,40
<b>Kuwae</b>	29,92	383	7,6	108	96	102	0,73	0,27
<b>unknown A</b>	37,18	149	3,8	80	120	100	0,33	0,67
<b>unknown B</b>	37,65	163	3,7	120	78	99	0,39	0,61
<b>unknown C</b>	37,95	142	2,7	78	76	77	0,46	0,54
<b>1259UE</b>	38,31	258	6,7	69	94	81	0,68	0,32
<b>unknown D</b>	39,44	178	4,1	67	67	67	0,62	0,38
<b>unknown E</b>	41	150	4,4	88	72	80	0,47	0,53
<b>unknown F</b>	41,64	222	5,2	80	63	71	0,68	0,32



**Tableau 4.4.** Valeurs isotopiques mesurées et corrigées du sulfate volcanique

nom	valeurs mesurées					valeurs corrigées						
	$\delta^{33}\text{S}$ (‰)	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	$\delta^{36}\text{S}$ (‰)	$\Delta^{33}\text{S}$ (‰)	$\Delta^{36}\text{S}$ (‰)	$\delta^{33}\text{S}$ (‰)	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	$\delta^{36}\text{S}$ (‰)	$\Delta^{33}\text{S}$ (‰)	$2\sigma_{\Delta^{33}\text{S}}$ (‰)	$\Delta^{36}\text{S}$ (‰)	$2\sigma_{\Delta^{36}\text{S}}$ (‰)
<b>Pinatubo</b>	6,10	11,47	20,98	0,21	-1,06	5,06	9,29	16,02	0,29	0,12	-1,81	0,64
<b>Agung</b>	6,36	11,54	20,32	0,43	-1,84	5,61	9,57	15,89	0,70	0,12	-2,47	0,64
<b>1809 UE</b>	2,15	4,02	7,40	0,08	-0,29	0,31	0,41	0,56	0,10	0,17	-0,22	2,63
<b>Serua</b>	4,31	8,19	15,53	0,10	-0,17	2,47	4,49	8,68	0,16	0,14	0,09	0,91
<b>Kuwa</b>	1,55	3,09	5,78	-0,04	-0,13	-0,45	-0,77	-1,47	-0,06	0,12	0,00	0,63
<b>unknown A</b>	4,14	8,00	14,97	0,02	-0,36	-1,83	-3,63	-6,95	0,04	0,13	-0,02	1,28
<b>unknown B</b>	5,23	9,90	18,07	0,14	-0,92	2,39	4,01	6,25	0,32	0,12	-1,43	1,20
<b>unknown C</b>	4,29	8,29	15,25	0,03	-0,64	1,01	1,88	2,85	0,04	0,18	-0,74	2,76
<b>1259UE</b>	3,88	7,01	12,59	0,27	-0,85	2,40	3,92	6,52	0,39	0,12	-0,99	1,12
<b>unknown D</b>	8,70	15,52	27,94	0,74	-1,92	9,68	16,60	29,25	1,16	0,14	-2,70	1,20
<b>unknown E</b>	5,39	10,35	19,13	0,07	-0,74	3,49	6,53	11,60	0,13	0,14	-0,90	1,94
<b>unknown F</b>	5,48	10,26	18,45	0,21	-1,24	4,73	8,62	14,98	0,30	0,12	-1,54	0,97

Les incertitudes à  $2\sigma$  près, varient entre 0,07 et 0,14‰ pour  $\delta^{33}\text{S}$ , 0,19‰ pour  $\delta^{34}\text{S}$ , 0,53 et 2,74‰ pour  $\delta^{36}\text{S}$ , 0,12 et 0,18‰ pour  $\Delta^{33}\text{S}$ , et enfin entre 0,64 et 2,76‰ pour les valeurs  $\Delta^{36}\text{S}$  (cf. annexe A, section A.2.2.).

Les valeurs isotopiques de l'Agung et du Pinatubo intégrées sur la totalité de la durée de l'éruption sont corrigées par leurs propres bruits de fond (chapitre 3, paragraphe 3.4.).

Seule la composition isotopique de l'oxygène des sulfates volcaniques du Krakatoa et du Tarawera a été analysée car la quantité de sulfate n'était pas suffisante pour les mesures des isotopes du soufre.

#### 4.3.2. Isotopes de l'oxygène

La correction de bruit de fond pour les isotopes de l'oxygène est légèrement différente de celle décrite pour les isotopes du soufre.

Nous avons utilisé les quatre bruits de fond mesurés pour calculer des valeurs moyennes de  $\delta^{17}\text{O}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\Delta^{17}\text{O}$  et leurs écarts-types. L'anomalie isotopique des bruits de fond varie entre 2,1 et 3,3‰. Les sulfates non volcaniques proviennent de la troposphère et nous avons vu dans le chapitre précédent, que l'ozone, le peroxyde d'hydrogène et les radicaux OH sont responsables de l'oxydation de  $\text{SO}_2$ . Chaque espèce oxydante porte une anomalie isotopique

de l'oxygène différente. La variabilité des valeurs  $\Delta^{17}\text{O}$  des bruits de fond s'explique donc par la diversité des espèces oxydantes de  $\text{SO}_2$  et des voies préférentielles d'oxydation par  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou les radicaux  $\text{OH}$  (chapitre 3, section 3.5.). Malgré cette variabilité, nous avons corrigé les valeurs  $\Delta^{17}\text{O}$  du sulfate volcanique mais pas les valeurs  $\delta^{17}\text{O}$  et  $\delta^{18}\text{O}$ . En effet,  $\delta^{17}\text{O}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  sont des grandeurs sujettes à des fractionnements dépendants de la masse qui peuvent se produire dans l'atmosphère et créer des disparités entre les échantillons de bruit de fond analysés (tableau 4.5.). Les valeurs de l'anomalie isotopique quant à elles, restent identiques quels que soient les fractionnements dépendants de la masse.

**Tableau 4.5.** Composition isotopique en oxygène des bruits de fond.

nom	[sulfates] (ng/g)	$\delta^{17}\text{O}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\Delta^{17}\text{O}$ (‰)
bruit de fond 1	78	4,31	4,36	2,1
bruit de fond 2	75	3,38	0,94	2,9
bruit de fond Agung	85	1,10	-4,25	3,3
bruit de fond Pinatubo	66	4,58	3,65	2,7
moyenne		3,34	1,17	2,74
écart-type		1,58	3,90	0,50

La correction de la valeur  $\Delta^{17}\text{O}$  est semblable à celle décrite pour les isotopes du soufre.

L'anomalie isotopique de l'oxygène totale ( $\Delta^{17}\text{O}_{\text{tot}}$ ) des signaux volcaniques est une fonction de l'anomalie isotopique du bruit de fond ( $\Delta^{17}\text{O}_b$ ) et du sulfate volcanique ( $\Delta^{17}\text{O}_v$ ) et s'expriment par la formule suivante :

$$\Delta^{17}\text{O}_{\text{tot}} = f_b \Delta^{17}\text{O}_b + f_v \Delta^{17}\text{O}_v \quad \text{Eq. 4.6}$$

L'anomalie isotopique de l'oxygène du sulfate volcanique est donc :

$$\Delta^{17}\text{O}_v = (\Delta^{17}\text{O}_{\text{tot}} - f_b \Delta^{17}\text{O}_b) / f_v \quad \text{Eq 4.7}$$

$f_v$  et  $f_b$  représentent les fractions de sulfate d'origine volcanique et de bruit de fond, respectivement, leurs valeurs sont notées dans le tableau 5.3.

La composition isotopique du sulfate volcanique est répertoriée dans le tableau 4.6.

**Tableau 4.6.** Mesures des concentrations en ions sulfate, du nombre de mole et de la composition isotopique en oxygène de 12 signaux volcaniques.

nom	$\delta^{17}\text{O}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\Delta^{17}\text{O}$ (‰)	$\Delta^{17}\text{O}$ (‰) corrigée
<b>Pinatubo</b>	4,1	0,8	3,7	4,5
<b>Agung</b>	6,1	3,2	4,4	5,3
<b>Tarawera</b>	5,4	6,7	2,0	0,6
<b>Krakatoa</b>	9,4	10,7	3,9	6,3
<b>1809 UE</b>	9,9	12,8	3,4	3,6
<b>Serua</b>	5,0	5,8	2,0	1,6
<b>Kuwae</b>	8,6	11,2	2,9	2,9
<b>unknown A</b>	8,7	12,3	2,4	1,7
<b>unknown B</b>	9,5	12,4	3,2	3,9
<b>unknown C</b>	5,8	5,8	2,8	3,0
<b>1259 UE</b>	4,1	5,3	1,3	0,7
<b>unknown D</b>	non analysé			
<b>unknown E</b>	7,7	9,5	2,8	3,0
<b>unknown F</b>	8,1	11,4	2,2	2,0

Les incertitudes de mesures, exprimées à  $1\sigma$  près, sont égales à 1, 1,3 et 0,4‰ pour les valeurs  $\delta^{17}\text{O}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\Delta^{17}\text{O}$ , respectivement. Les données isotopiques présentées dans le tableau ont été corrigées par les valeurs de +2,1‰ et +3,2‰ appliquées à  $\delta^{17}\text{O}$  et  $\delta^{18}\text{O}$ , respectivement. Ces facteurs de correction sont dus à l'étape de pyrolyse du sulfate d'argent (chapitre 2, paragraphe 2.8.4). La colonne nommée  $\Delta^{17}\text{O}$  corrigée représente les valeurs  $\Delta^{17}\text{O}$  corrigées par la valeur moyenne de l'anomalie isotopique des quatre bruits de fond. Les données isotopiques du sulfate volcanique de l'Agung et du Pinatubo qui sont intégrées sur la totalité de la durée des éruptions, ont également été ajoutées dans le tableau.

Pour la suite, lorsque nous discuterons des valeurs d'anomalies isotopiques du soufre de chaque signal volcanique, nous nous référerons à la colonne  $\Delta^{17}\text{O}$  corrigée. Les grandeurs  $\delta^{17}\text{O}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  n'ayant pas pu être corrigées par le bruit de fond, nous utiliserons la valeur  $\Delta^{17}\text{O}$  non corrigée dans les représentations de type  $\Delta^{17}\text{O}$  en fonction de  $\delta^{18}\text{O}$ .

## 4.4. Interprétation des résultats et discussion

### 4.4.1. Informations glaciologiques

#### 4.4.1.1. *Nature stratosphérique des éruptions*

L'anomalie isotopique du soufre a pour origine des réactions de photolyse de dioxyde de soufre qui ne se produisent aujourd'hui que dans la stratosphère, l'anomalie en soufre peut donc renseigner sur la nature stratosphérique d'une éruption volcanique. L'anomalie isotopique de l'oxygène, quant à elle, renseigne sur les voies d'oxydation de SO<sub>2</sub>. Les anomalies isotopiques de l'oxygène et du soufre sont récapitulées dans le tableau 4.7.

**Tableau 4.7.** Anomalies isotopiques de l'oxygène et du soufre corrigées par le bruit de fond

nom	$\Delta^{17}\text{O}$ (‰)	$\Delta^{33}\text{S}$ (‰)	nature de l'éruption
<b>Pinatubo</b>	4,5	0,29	stratosphérique
<b>Agung</b>	5,3	0,70	stratosphérique
<b>Tarawera</b>	0,6		
<b>Krakatoa</b>	6,3		
<b>1809 UE</b>	3,6	0,10	?
<b>Serua</b>	1,6	0,16	?
<b>Kuwae</b>	2,9	-0,06	?
<b>unknown A</b>	1,7	0,04	?
<b>unknown B</b>	3,9	0,32	stratosphérique
<b>unknown C</b>	3,0	0,04	?
<b>1259 UE</b>	0,7	0,39	stratosphérique
<b>unknown D</b>		1,16	stratosphérique
<b>unknown E</b>	3,0	0,13	?
<b>unknown F</b>	2,0	0,30	stratosphérique

#### ❖ Éruptions du Tarawera et du Krakatoa

La composition isotopique en soufre des sulfates volcaniques de ces deux éruptions n'a malheureusement pas pu être analysée car moins d'une  $\mu\text{mole}$  de sulfate était disponible, ce qui n'est pas suffisant pour réaliser ces mesures. La valeur  $\Delta^{17}\text{O}$  des sulfates du Tarawera égale à  $0,6 \pm 0,4$  ‰, est extrêmement faible comparé à la valeur de bruit de fond mais compte tenu de la taille de l'échantillon, il est fortement probable qu'une contamination se soit produite pendant l'étape de pyrolyse du sulfate d'argent (cf. chapitre 2 paragraphe 2.6.2.). Le

dioxygène présent dans l'air ne possède pas d'anomalie isotopique de l'oxygène, donc si une contamination a lieu, la valeur  $\Delta^{17}\text{O}$  du sulfate volcanique s'en trouvera diminuée.

Les sulfates du Krakatoa possèdent à l'inverse, l'anomalie isotopique de l'oxygène la plus élevée de tous les échantillons analysés,  $\Delta^{17}\text{O}$  est égale à  $6,3 \pm 0,4$  ‰. Cette valeur est bien supérieure à celle du bruit de fond égale à  $2,7 \pm 0,5$  ‰. Il semblerait donc que le dioxyde de soufre émis par le Krakatoa ait été oxydé dans la stratosphère par les radicaux OH. La quantité de  $\text{SO}_2$  émise par ce volcan est estimée à 50 Tg (PINTO et al., 1989), de plus, les sulfates sont visibles dans les deux hémisphères (LANGWAY et al., 1995).

#### ❖ Eruptions possédant une valeur $\Delta^{33}\text{S} > 0,3$ ‰

Les signaux volcaniques des événements unknown B, 1259UE, unknown D et unknown F possèdent une anomalie isotopique du soufre significative. Les valeurs  $\Delta^{33}\text{S}$  des sulfates volcaniques des éruptions unknown B, 1259UE, et unknown F sont égales à 0,32, 0,39 et 0,30 ‰, respectivement et sont très proches. L'anomalie isotopique de l'événement unknown D est égale à 1,16 ‰ et est la plus élevée de tous les sulfates analysés.

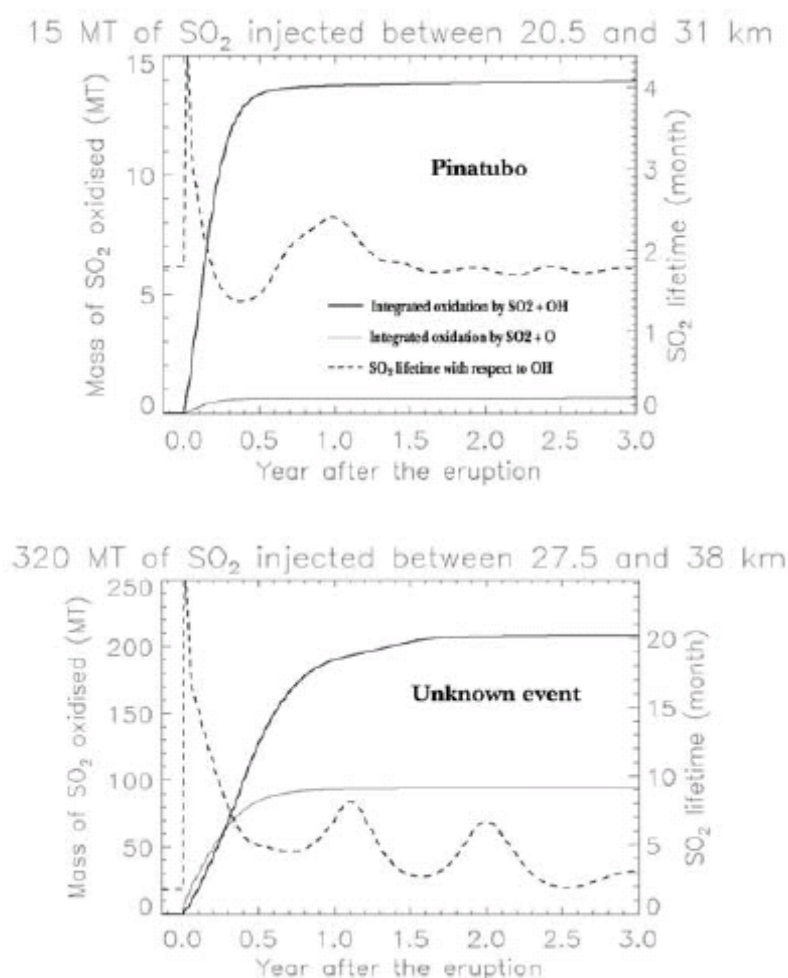
Ces quatre éruptions sont stratosphériques sans ambiguïté. Il est possible d'affirmer que les nuages volcaniques des éruptions unknown B, unknown D et unknown F ont atteint la stratosphère et que des quantités importantes de  $\text{SO}_2$  ont probablement été émises puisque les sulfates sont visibles dans les deux hémisphères (LANGWAY et al., 1995). Nous pourrions nous attendre à ce que les valeurs  $\Delta^{17}\text{O}$  soient particulièrement élevées pour ces événements, indiquant ainsi une oxydation de  $\text{SO}_2$  par les radicaux OH de la stratosphère, comme pour les sulfates de l'Agung ou du Pinatubo mais ce n'est pas toujours le cas. L'anomalie isotopique  $\Delta^{17}\text{O}$  du sulfate de l'événement unknown B égale à  $3,9 \pm 0,4$  ‰, est plus élevée que la valeur moyenne du bruit de fond de  $2,7 \pm 0,5$  ‰ ce qui pourrait confirmer une oxydation de  $\text{SO}_2$  dans la stratosphère. La valeur  $\Delta^{17}\text{O}$  de l'événement unknown F égale à  $2,0 \pm 0,4$  ‰ est proche des valeurs de bruit de fond et ne permet pas de conclure à une oxydation de  $\text{SO}_2$  par les radicaux OH de la stratosphère.

#### ❖ Cas de l'événement 1259 UE

La nature stratosphérique de l'éruption 1259UE ne fait aucun doute puisqu'il est considéré comme l'événement le plus important des 10 000 dernières années avec une quantité de  $\text{SO}_2$  émise, estimée à 349Tg (ZIELINSKI, 1995) et que le sulfate déposé en Antarctique possède une anomalie isotopique égale à 0,39 ‰.

Le nuage volcanique de l'événement 1259UE a atteint la stratosphère, le sulfate possède cependant l'anomalie isotopique de l'oxygène la plus faible de tous les échantillons analysés (excepté le Tarawera mais cet échantillon était contaminé). Elle est égale à  $0,7 \pm 0,4$  ‰, ce qui est très inférieur au bruit de fond. Les résultats de l'éruption 1259UE sont en accord avec les mesures faites à Pôle Sud par Savarino et al. [2003]. Deux échantillons avaient été prélevés, l'un représentant la première moitié du pic de sulfate et l'autre la deuxième moitié. Les valeurs  $\Delta^{17}\text{O}$  du sulfate volcanique étaient égales à  $+0,6 \pm 0,2$  et  $+0,8 \pm 0,2$  ‰ et étaient bien inférieures à celles des deux échantillons de bruit de fond prélevés avant et après l'événement 1259UE égales à 3,7 et 3,6‰.

L'anomalie isotopique de l'oxygène du sulfate paraît donc en désaccord avec une oxydation dans la stratosphère par les radicaux OH puisque la valeur  $\Delta^{17}\text{O}$  est presque nulle et inférieure à celle du bruit de fond. La seule façon d'expliquer une valeur anormalement basse de  $\Delta^{17}\text{O}$  est que le  $\text{SO}_2$  émis par l'événement 1259UE n'a pas été oxydé par les radicaux OH de la stratosphère, mais qu'une nouvelle voie d'oxydation s'est créée. C'est l'hypothèse avancée par Savarino et al. [2003] qui ont proposé une oxydation de  $\text{SO}_2$  par  $\text{O}(^3\text{P})$ . Dans le cas d'éruptions volcaniques modérées telles que le Pinatubo, cette réaction est négligeable, mais des études de modèles (BEKKI, 1995; BEKKI et al., 1996; PINTO et al., 1989) ont montré qu'une injection de plus de 200Tg de  $\text{SO}_2$  dans l'atmosphère pouvait sévèrement diminuer la concentration des radicaux OH dans la stratosphère. D'après les résultats de modèle (figure 4.3.), la voie d'oxydation  $\text{SO}_2 + \text{O}(^3\text{P})$  est responsable du tiers de l'oxydation de  $\text{SO}_2$  en sulfate pendant les trois premiers mois suivants l'éruption 1259UE et est restée majoritaire par rapport à la réaction  $\text{SO}_2 + \text{OH}$  pendant les six premiers mois, (SAVARINO et al., 2003a). Des échanges isotopiques rapides se produisent entre  $\text{O}(^3\text{P})$  et la molécule  $\text{O}_2$  qui est très abondante dans l'atmosphère et ne possède pas d'anomalie isotopique, ainsi l'anomalie isotopique de  $\text{O}(^3\text{P})$  est nulle (LYONS, 2001). Le sulfate issu de l'oxydation de  $\text{SO}_2$  par  $\text{O}(^3\text{P})$  ne possède donc pas d'anomalie isotopique de l'oxygène.



**Fig. 4.3.** Evolution temporelle du temps de vie de  $\text{SO}_2$  en fonction de la quantité de radicaux OH (ligne en pointillés), et quantité de  $\text{SO}_2$  oxydé par les radicaux OH (ligne noire) ou par  $\text{O}(^3\text{P})$  (ligne grise) pour l'éruption du Pinatubo et l'événement 1259UE (SAVARINO et al., 2003a)

#### ❖ Eruptions possédant une valeur $0,10 < \Delta^{33}\text{S} < 0,2 \text{ ‰}$

Les événements 1809UE, Serua et unknown E possèdent des anomalies isotopiques en soufre qui varient entre 0,10 et 0,15‰ mais se situent dans les zones d'incertitudes à  $2\sigma$  près. Elles restent tout de même non nulles mais il est difficile de conclure à un net fractionnement indépendant de la masse. Les anomalies isotopiques de l'oxygène des événements Serua et unknown E n'apportent pas d'informations supplémentaires. La valeur  $\Delta^{17}\text{O}$  du sulfate de l'événement unknown F est égale à  $2,0 \pm 0,4 \text{ ‰}$ , elle est donc très proche de la valeur du bruit de fond. Le Serua possède une valeur  $\Delta^{17}\text{O}$  assez faible et égale à  $1,6 \pm 0,4 \text{ ‰}$  difficile à interpréter. Contrairement au Tarawera, nous excluons ici l'explication d'une contamination par l'air pour cette faible valeur. Seul le sulfate de l'événement 1809UE

possède une anomalie isotopique de l'oxygène égale à  $3,6 \pm 0,4$  ‰, supérieure au bruit de fond ( $\Delta^{17}\text{O} = 2,7 \pm 0,5$  ‰), ce qui pourrait être l'indication d'une oxydation de  $\text{SO}_2$  par les radicaux OH mais cela reste à confirmer. Parmi ces trois éruptions, seule l'éruption 1809UE est visible aux deux pôles, mais la signature 1809UE a récemment été remise en question par des analyses de poussières qui ont montré que les signaux observés aux deux pôles ne provenaient pas du même volcan (YALCIN et al., 2006). Il est difficile de conclure sur la nature de cet événement. Ces données ne permettent pas d'affirmer que ces éruptions sont stratosphériques. Il faudrait mesurer à nouveau ces signaux volcaniques avec une meilleure résolution temporelle par exemple, pour apporter une réponse satisfaisante.

#### ❖ Eruptions possédant une valeur $\Delta^{33}\text{S} \approx 0$ ‰

Le sulfate volcanique du Kuwae et des événements unknown A et unknown C ont une anomalie isotopique du soufre presque nulle et une anomalie isotopique de l'oxygène proche de celle du bruit de fond excepté l'éruption unknown A, dont la valeur  $\Delta^{17}\text{O}$  égale à  $1,7 \pm 0,4$  ‰, est inférieure au bruit de fond. Ces résultats pourraient laisser penser qu'il s'agit d'éruptions troposphériques, pourtant les événements Kuwae et unknown A sont visibles dans les deux hémisphères, ce qui va à l'encontre de la déduction précédente.

Le fait de ne mesurer aucune anomalie isotopique du soufre ne signifie pas que l'éruption soit troposphérique, d'autres paramètres entrent en compte comme l'échantillonnage qui peut être problématique comme nous l'avons mis en évidence dans le chapitre 3. L'interprétation des anomalies isotopiques du soufre est donc délicate, une comparaison des signaux volcaniques entre Pôle Sud et Dôme C le prouve.

##### 4.4.1.2. Comparaison entre Pôle Sud et Dôme C

Pôle Sud est situé sur le Haut Plateau Antarctique, le taux d'accumulation de neige de  $20\text{cm.an}^{-1}$  est deux fois plus élevé qu'à Dôme C (cf. chapitre 2, section 2.2). Cinq signaux volcaniques ont été mesurés à Pôle Sud (SAVARINO et al., 2003b) (Savarino, communication personnelle) et trois d'entre eux l'ont également été à Dôme C lors de cette étude.



**Tableau 4.8.** Mesures isotopiques de sulfates volcanique et non volcanique enregistrés dans les archives glaciaires de Pôle Sud (SAVARINO et al., 2003b) (Savarino, communication personnelle)

nom	$\delta^{33}\text{S}$ (‰)	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	$\delta^{36}\text{S}$ (‰)	$\Delta^{33}\text{S}$ (‰)	$\Delta^{36}\text{S}$ (‰)
<b>bruit de fond Pinatubo</b>	7,01	13,60	27,02	0,03	0,89
<b>bruit de fond Tambora</b>	4,50	8,71	16,73	0,02	0,03
<b>bruit de fond Kuwae</b>	6,82	13,18	25,23	0,05	-0,09
<b>bruit de fond 1259 UE</b>	7,37	14,43	26,87	-0,04	-0,87
<b>Pinatubo</b>	6,27	10,89	17,21	0,67	-3,69
<b>Cerro Hudson</b>	2,79	5,60		-0,09	
<b>Tambora</b>	1,64	2,87	5,08	0,16	-0,41
<b>Kuwae</b>	2,20	3,83	6,85	0,25	-0,48
<b>1259 UE # 1</b>	-3,40	-5,63	-8,75	-0,50	1,98
<b>1259 UE # 2</b>	-3,48	-5,80	-9,43	-0,49	1,61

Les incertitudes de mesures ( $2\sigma$ ) de  $\delta^{33}\text{S}$ ,  $\delta^{34}\text{S}$ ,  $\delta^{36}\text{S}$ ,  $\Delta^{33}\text{S}$  et  $\Delta^{36}\text{S}$  sont égales à  $\pm 0,10\text{‰}$ ,  $\pm 0,06\text{‰}$ ,  $\pm 0,20\text{‰}$ ,  $\pm 0,10\text{‰}$  et  $\pm 1,00\text{‰}$ , respectivement. Les compositions isotopiques du sulfate volcanique sont corrigées par leurs bruits de fond.

Nous ne discuterons pas les données du Pinatubo et du Cerro Hudson à Pôle Sud car elles l'ont été dans le chapitre 3.

#### ❖ Tambora

Le sulfate volcanique du Tambora enregistré à Pôle Sud possède une anomalie isotopique du soufre  $\Delta^{33}\text{S}$  égale à  $0,16 \pm 0,1\text{‰}$ . L'éruption volcanique du Tambora est clairement identifiée comme stratosphérique (PINTO et al., 1989) et ces résultats sont en accord avec les observations.

#### ❖ Kuwae

Le sulfate du Kuwae à Pôle Sud possède une anomalie isotopique du soufre égale à  $0,25\text{‰}$ , tandis qu'à Dôme C, cette valeur est égale à  $-0,06\text{‰}$ . Ces données peuvent paraître contradictoires puisqu'à Pôle Sud, la valeur élevée de  $\Delta^{33}\text{S}$  indique que l'éruption du Kuwae en 1450 est stratosphérique alors qu'à Dôme C, ce n'est pas le cas. Les mesures du sulfate du Kuwae à Pôle Sud sont cohérentes avec les observations glaciologiques (LANGWAY et al., 1995; ZIELINSKI, 1995) et dendrochronologiques (BRIFFA et al., 1998) qui semblent indiquer que l'éruption ait été stratosphérique. En effet, les quantités de  $\text{SO}_2$  émises sont estimées à 58-

67Tg (ZIELINSKI, 1995), le sulfate est enregistré aux deux pôles (LANGWAY et al., 1995) et une diminution de la température de la troposphère a été observée après cette éruption grâce à l'étude des cernes des arbres (BRIFFA et al., 1998). L'anomalie isotopique du soufre du sulfate du Kuwae à Dôme C est donc anormalement basse pour une éruption stratosphérique. Des mesures effectuées durant la rédaction de cette thèse montrent qu'à Pôle Sud, cet événement suit le même comportement que celui du Pinatubo et de l'Agung, affichant ainsi une première phase positive de l'anomalie en soufre suivie de la phase négative à la fin du dépôt de sulfate. Le bilan à l'heure où ces lignes sont écrites reste inconnu. Mais à la lumière de ce résultat, il semblerait que certaines incertitudes pourraient être levées par l'analyse temporelle détaillée des éruptions volcaniques.

#### ❖ 1259UE

Le sulfate de l'événement 1259UE à Pôle Sud est le seul à posséder une anomalie isotopique du soufre négative et égale à -0,5‰ (SAVARINO et al., 2003b), contrairement à l'ensemble des signaux volcaniques mesurés à Pôle Sud et Dôme C. La valeur  $\Delta^{33}\text{S}$  à Dôme C de l'éruption volcanique 1259UE est égale à 0,38‰.

##### 4.4.1.3. *Limites de l'utilisation des anomalies isotopiques*

Les anomalies isotopiques du soufre des événements Kuwae et 1259UE sont très différentes entre Pôle Sud et Dôme C. Deux hypothèses pourraient expliquer ces disparités.

La première hypothèse a déjà été évoquée dans le cas du sulfate du Pinatubo (chapitre 3), il s'agit de différences d'échantillonnage. En effet, seule la première année de dépôt de sulfate du Pinatubo avait été mesurée à Pôle Sud, contrairement à Dôme C, où les deux années de dépôt avaient été prélevées. Savarino et al. [2003a] avaient réalisé un profil d'ions sulfate par chromatographie ionique de l'événement 1259UE et avaient bien échantillonné la totalité du pic de sulfate. Il est probable que la détection des événements volcaniques par conductivité électrique sur une carotte de glace ne soit pas la méthode la plus adaptée pour des études isotopiques car elle est moins précise que les mesures de concentrations de sulfate par chromatographie ionique. Malheureusement, notre étude était conditionnée par une quantité suffisante de sulfate, et la chromatographie ionique aurait causée une grande perte de matière, c'est pour cette raison que nous avons choisi la conductivité électrique. Sachant que l'anomalie isotopique du soufre est positive au début du dépôt de sulfate puis négative à la fin

et que ce changement de signe s'accompagne d'un appauvrissement en isotopes lourds avec le temps, il se peut que l'échantillonnage des événements 1259UE et Kuwae ait causé la perte d'une partie du sulfate lors de l'étape de découpe de la carotte de glace ou de sa décontamination (cf. chapitre 2) et conduit à des compositions isotopiques très différentes.

La deuxième hypothèse réside peut-être dans le fait que les dépôts de sulfate des éruptions 1259UE et Kuwae sont différents entre Pôle Sud et Dôme C. Il est vrai que ces deux sites se situent sur le Haut Plateau Antarctique et qu'il ne devrait pas exister de réelles différences de dépôt, pourtant ce phénomène a été observé avec le sulfate de l'éruption du El Chichón (Mars-Avril 1982, 17°N, Mexique). Le nuage volcanique El Chichón a atteint la stratosphère et la quantité de SO<sub>2</sub> émise est estimée à 7 Tg (BLUTH et al., 1992). Le sulfate volcanique de cette éruption est visible au Groenland (ZIELINSKI et al., 1997), à Pôle Sud mais pas à Dôme C (LEGRAND and WAGENBACH, 1999). En effet, Dôme C est un site à faible taux d'accumulation (10cm de neige par an) et le vent joue un rôle important même s'il souffle à une vitesse moyenne assez faible de 2,5 m.s<sup>-1</sup>. Les vitesses maximales du vent varient entre 8 et 11 m.s<sup>-1</sup> pour la période de juin à août (source internet : [http://polarmet.mps.ohio-state.edu/RIME-01/pdf\\_docs/dc14\\_report05.pdf](http://polarmet.mps.ohio-state.edu/RIME-01/pdf_docs/dc14_report05.pdf)). Nous pouvons imaginer que certaines couches de neige peuvent être emportées par le vent et être déposées à quelques mètres ce qui peut causer de fortes variations du flux de dépôt de sulfate volcaniques sur un même site. Ces phénomènes pourraient être à l'origine des différences de composition isotopique observées dans deux signaux volcaniques.

Nous ne pouvons donc pas conclure à la nature troposphérique d'une éruption si l'anomalie isotopique du soufre est nulle, aussi, nous ne ferons pas de distinction entre les 12 échantillons volcaniques analysés dans les représentations qui suivent.

#### *4.4.1.4. Relation anomalie isotopique – quantité de sulfate déposé*

La quantité de sulfate volcanique déposé est le produit de la concentration de sulfate volcanique (égale à la différence entre la concentration de sulfate totale et la concentration de sulfate de bruit de fond) par la longueur de la carotte de glace et par la densité.

Pouvoir relier les valeurs des anomalies isotopiques du soufre et de l'oxygène à la quantité de sulfate volcanique déposé, représente un enjeu important dans l'étude des signaux volcaniques dans les archives glaciaires. En effet, l'utilisation des concentrations de sulfate ou

des quantités de sulfate déposé, posent un problème de source et de transport. Si une éruption de faible amplitude se produit à de hautes latitudes, proche du site d'échantillonnage, les concentrations peuvent être élevées alors qu'une éruption de forte amplitude qui se produit à des latitudes plus basses peut se traduire par de faibles concentrations. Aussi, il est difficile d'estimer correctement les quantités de  $\text{SO}_2$  émises dans l'atmosphère et par conséquent la force de l'éruption. Nous allons donc étudier les valeurs de l'anomalie isotopique de l'oxygène et du soufre en fonction de la quantité de sulfate volcanique déposé pour tester leur capacité à refléter la force de l'éruption.

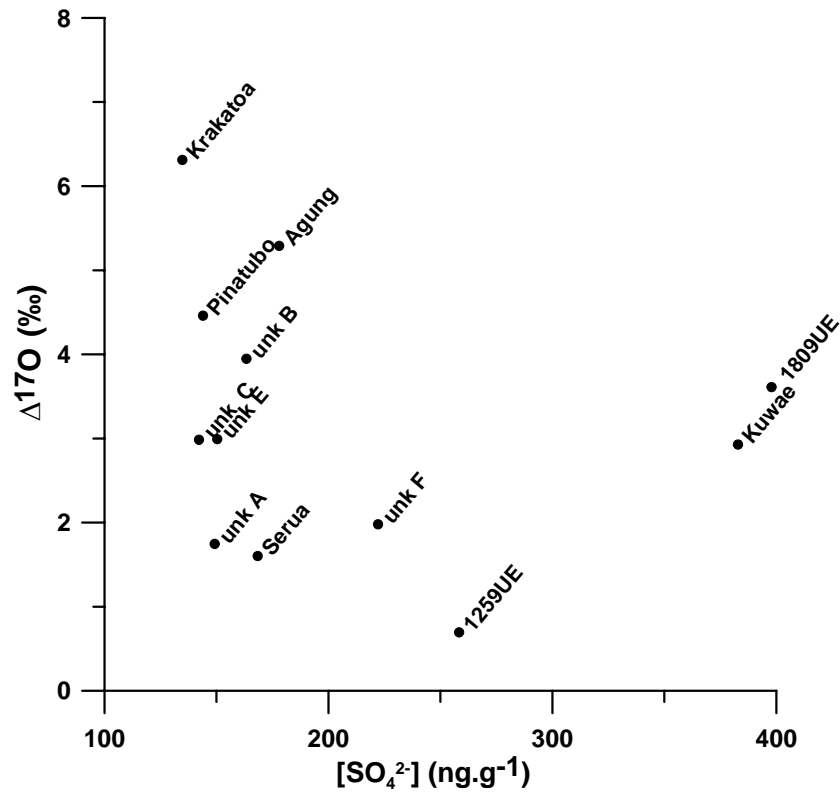
Zielinski [1995] a utilisé la quantité de sulfate volcanique déposé, dans une carotte de glace du Groenland, pour calculer la quantité totale d'acide sulfurique formé dans la stratosphère. Il a multiplié la quantité de sulfate volcanique déposé par  $2,4 \times 10^{-9}$  pour un volcan situé près de l'équateur ( $< 30^\circ\text{N}$ ), par  $1,2 \times 10^{-9}$  pour une éruption aux hautes latitudes ( $> 45^\circ\text{N}$ ). Ces coefficients ont été calculés suite aux essais nucléaires réalisés dans l'hémisphère Nord par les russes à des latitudes supérieures à  $75^\circ\text{N}$  et par les américains à  $17$  et  $2^\circ\text{N}$ . Connaissant la source des émissions, la radioactivité totale produite par les bombes nucléaires et les mesures de radioactivité dans la neige du Groenland, il est possible de calculer des coefficients qui reflètent les quantités de matière perdues pendant le transport du nuage radioactif. (CLAUSEN and HAMMER, 1988) ont ensuite extrapolé l'utilisation de ces coefficients au sulfate volcanique. En multipliant la quantité de sulfate volcanique déposée au Groenland par ces coefficients, la quantité d'acide sulfurique totale formé après les éruptions, a pu être déterminée. Ces coefficients ne peuvent être utilisés que dans le cas d'enregistrements volcaniques dans l'hémisphère nord et sous-entend que la situation géographique du volcan est connue ce qui n'est évidemment pas toujours le cas. Nous exprimerons donc les anomalies isotopiques en fonction de la quantité de sulfate volcanique déposé et non pas en fonction de la quantité d'acide sulfurique formé dans la stratosphère.

Nous pourrions calculer la quantité de sulfate volcanique déposé pour chacun de nos échantillons mais pour cela il faudrait connaître les concentrations de bruit de fond relatives à chaque signal volcanique. Nous avons déjà été contraints d'utiliser les données de Castellano et al. [2005] pour corriger nos mesures isotopiques par le bruit de fond. Afin de ne pas augmenter les approximations pour calculer la quantité de sulfate volcanique déposé, nous avons utilisé les valeurs fournies par Castellano et al. [2005] (tableau 4.1., colonne nommée à tort flux volcanique).

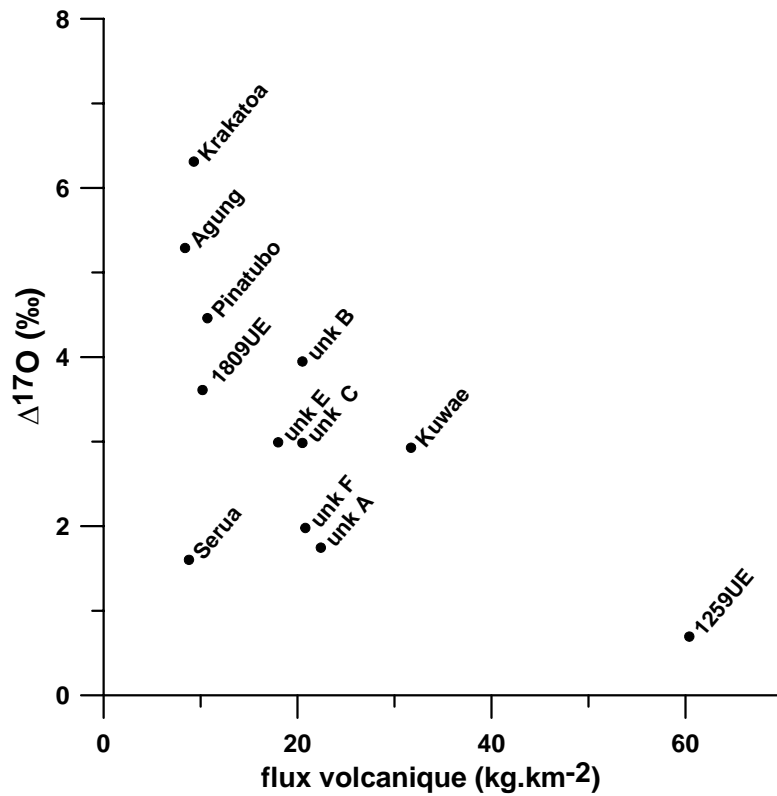
### ❖ Isotopes de l'oxygène

L'anomalie isotopique de l'oxygène n'est pas corrélée aux concentrations en ions sulfate mais il semble qu'elle le soit au flux volcanique (figures 4.4. et 4.5.). Une tendance paraît indiquer que plus le flux volcanique est élevé, plus l'anomalie isotopique de l'oxygène décroît. L'événement 1259UE est le cas extrême qui montre que l'émission de plusieurs centaines de Tg de SO<sub>2</sub> dans la stratosphère peut engendrer une forte diminution des concentrations des radicaux OH (BEKKI, 1995; BEKKI et al., 1996; PINTO et al., 1989). La diminution de la concentration des radicaux OH a été modélisée pour des quantités de SO<sub>2</sub> émises dans l'atmosphère supérieures à 200 Tg (BEKKI, 1995; BEKKI et al., 1996; SAVARINO et al., 2003a). La modélisation de l'éruption volcanique du Pinatubo, soient 15 Tg de SO<sub>2</sub> émis dans la stratosphère, ne provoque pas de diminution de la concentration des radicaux OH (SAVARINO et al., 2003a). Il serait intéressant de modéliser différentes quantités de SO<sub>2</sub> émises dans la stratosphère comprises entre 15 et 200 Tg, et d'observer l'évolution des concentrations des radicaux OH. Même si la voie d'oxydation par les radicaux OH reste prédominante par rapport à O(<sup>3</sup>P) pour des quantités de SO<sub>2</sub> inférieures à 200 Tg, il est possible que la réaction SO<sub>2</sub> + O(<sup>3</sup>P) produise de l'acide sulfurique dans des quantités faibles mais non négligeables, par conséquent la valeur  $\Delta^{17}\text{O}$  pourrait diminuer.

Le signal volcanique du Tarawera n'est pas reporté sur les graphiques car cet échantillon était contaminé.



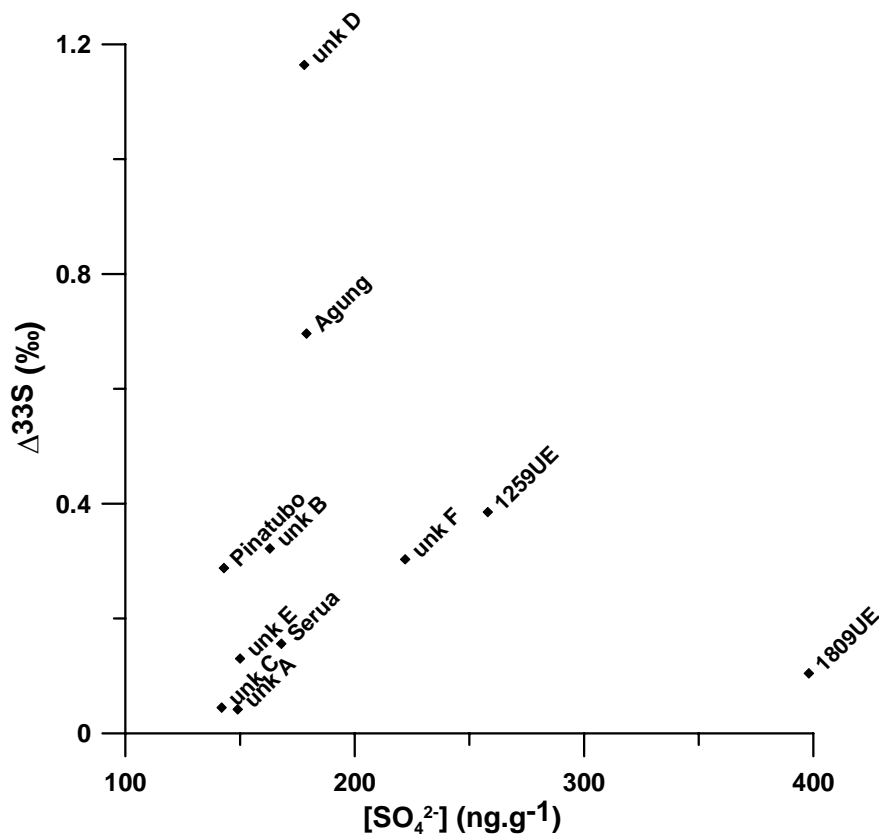
**Fig. 4.4.**  $\Delta^{17}\text{O}$  en fonction de la concentration de sulfate. Les éruptions reportées dans ce graphique sont celles étudiées à Dôme C, les valeurs  $\Delta^{17}\text{O}$  sont corrigées par le bruit de fond.



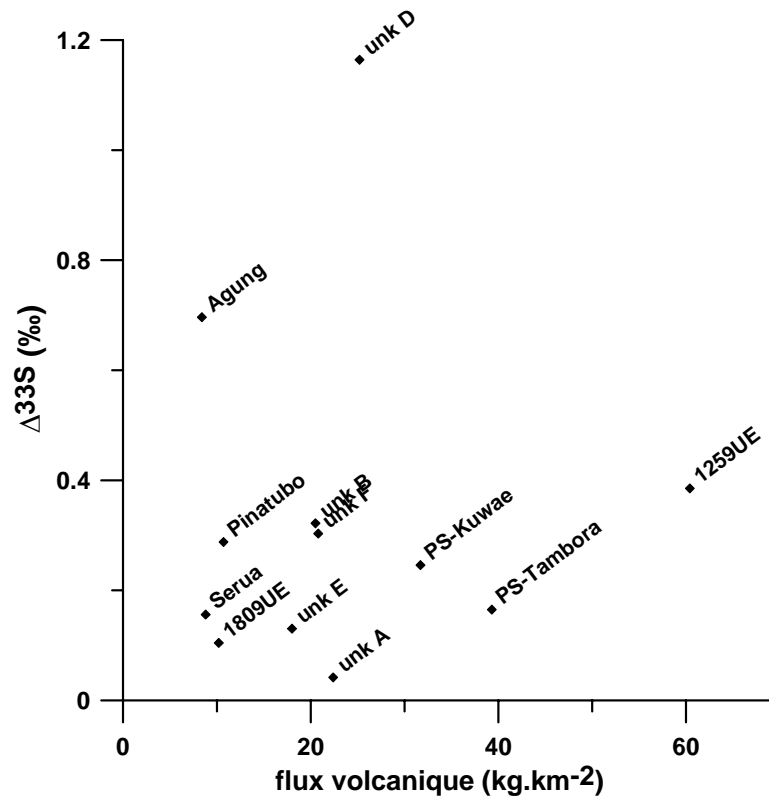
**Fig. 4.5.**  $\Delta^{17}\text{O}$  en fonction du flux volcanique. Les éruptions reportées dans ce graphique sont celles étudiées à Dôme C, les valeurs  $\Delta^{17}\text{O}$  sont corrigées par le bruit de fond.

### ❖ Isotopes du soufre

La valeur de l'anomalie isotopique du soufre ne semble pas dépendre de la concentration en ion sulfates ou du flux volcanique (figures 4.6. et 4.7.), pas plus qu'avec les quantités estimées à la source (figure non reproduite). L'anomalie isotopique du soufre du sulfate volcanique est liée à des réactions de photolyses de  $\text{SO}_2$  à des longueurs d'onde inférieures à 310 nm. Des expériences de photolyses en laboratoire ont montré que les valeurs  $\Delta^{33}\text{S}$  et  $\Delta^{36}\text{S}$  pouvaient être différentes pour des longueurs d'onde égales à 248 nm, 193 nm, >220nm (FARQUHAR et al., 2001). L'anomalie isotopique du soufre devrait plutôt être liée à l'altitude atteinte par le nuage volcanique dans la stratosphère, hypothèse que nous avons déjà proposée au chapitre 3 (paragraphe 3.4.). Le flux de dépôt de sulfate volcanique ou la quantité de  $\text{SO}_2$  émise par un volcan ne sont pas forcément liés à l'altitude atteinte par le nuage, il n'est donc pas surprenant de ne pas trouver de corrélation entre les valeurs  $\Delta^{33}\text{S}$  et ces grandeurs.



**Fig. 4.6.**  $\Delta^{33}\text{S}$  en fonction de la concentration de sulfate. Les éruptions reportées dans ce graphique sont celles étudiées à Dôme C, excepté le Kuwae qui possède une valeur  $\Delta^{33}\text{S} \approx 0\text{‰}$ .



**Fig. 4.7.**  $\Delta^{33}\text{S}$  en fonction du flux volcanique. Les éruptions reportées dans ce graphique sont celles étudiées à Dôme C, excepté le Kuwa qui possède une valeur  $\Delta^{33}\text{S} \approx 0\text{‰}$ , et de Pôle Sud mis à part le Pinatubo car seule la première année de dépôt avait été collectée et le 1259UE car il est le seul à posséder une valeur  $\Delta^{33}\text{S} < 0\text{‰}$ .

#### 4.4.2. Comparaison avec l'évolution temporelle de l'Agung et du Pinatubo

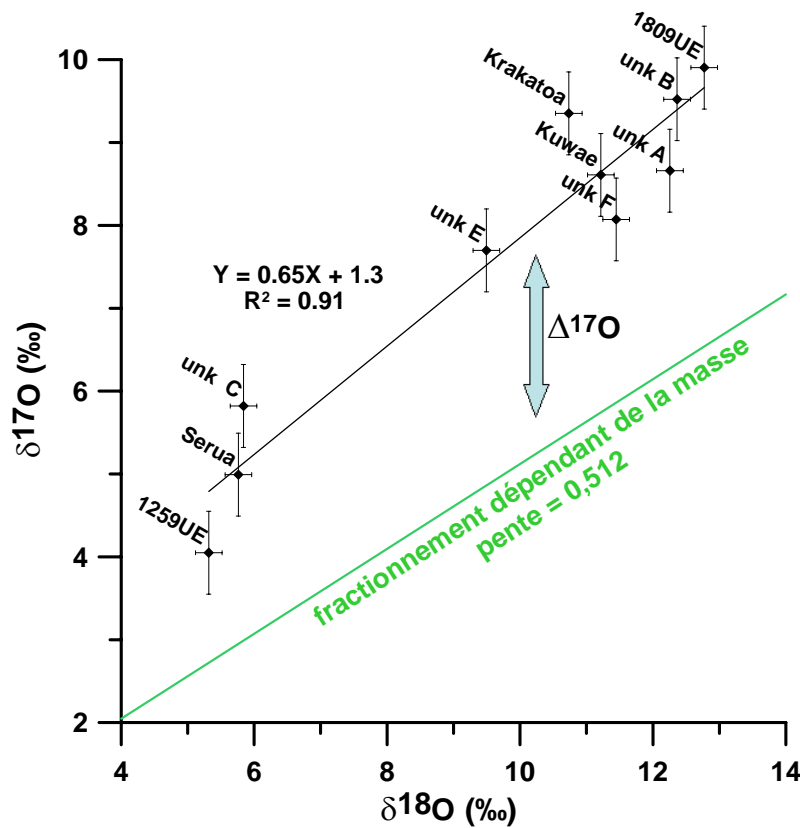
A priori, les résultats obtenus à partir des 12 signaux volcaniques ne sont pas directement comparables à ceux du Pinatubo ou de l'Agung, puisque dans un cas il s'agit d'une étude d'un signal intégré sur la totalité de la durée du dépôt de sulfate tandis que dans l'autre cas, il s'agit d'une évolution temporelle de la composition isotopique du sulfate. L'évolution temporelle est liée à des processus microphysiques ou chimiques lors du transport du nuage volcanique tandis que les signaux volcaniques globaux reflètent l'état plus ou moins avancé de ces mêmes processus au moment du dépôt. La composition isotopique du sulfate des signaux volcaniques étudiés dans leur globalité est également propre à chaque volcan, ce qui inclut, la situation géographique, la saison et la force de l'éruption. Nous avons vu dans le



chapitre 3 que plusieurs grandeurs (telles que  $\delta^{17}\text{O}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  ou  $\Delta^{33}\text{S}$  et  $\delta^{34}\text{S}$ ) étaient corrélées entre-elles au cours du temps, il est donc possible de supposer que quelque soit l'instant où le sulfate se dépose, ces grandeurs resteront liées par le même coefficient.

#### 4.4.2.1. Isotopes de l'oxygène

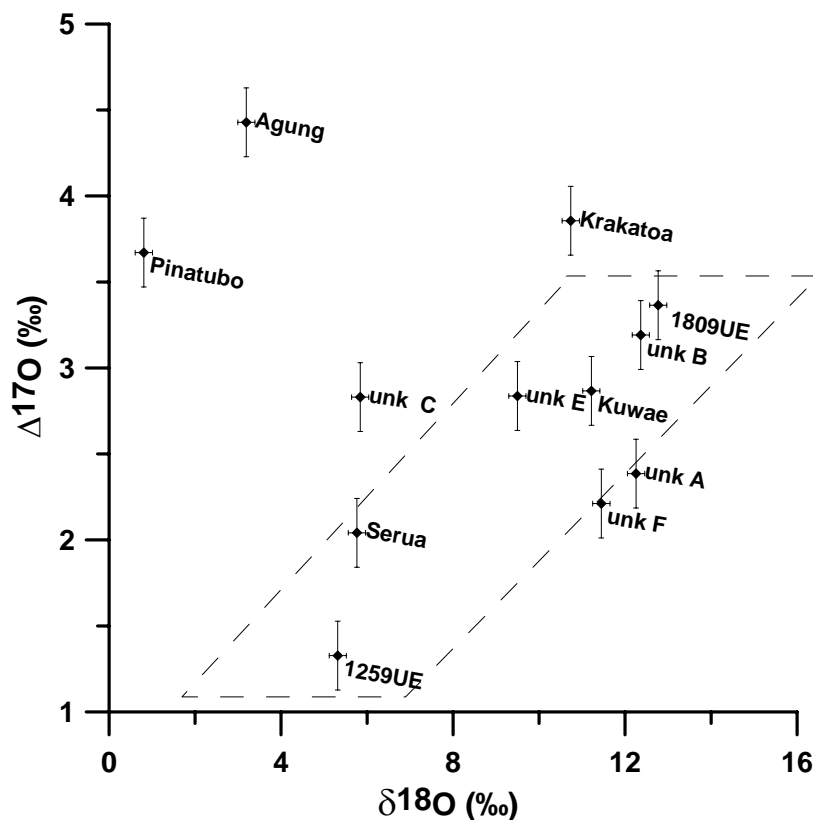
Le sulfate volcanique de l'éruption du Tarawera n'est pas représenté dans les graphiques suivants car cet échantillon était contaminé.



**Fig. 4.8.** Droites  $\delta^{17}\text{O}$  en fonction de  $\delta^{18}\text{O}$  des sulfates volcaniques. Comparaison avec la droite de fractionnement dépendant de la masse (FDM). Les incertitudes sont représentées à  $1\sigma$  près.

Les valeurs  $\delta^{17}\text{O}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  sont non corrigées par le bruit de fond, elles varient entre 4,1 et 9,9‰ et 5,3 et 12,8‰, respectivement. La pente de la droite  $\delta^{17}\text{O}$  versus  $\delta^{18}\text{O}$  des échantillons volcaniques égale à 0,65 correspond à un fractionnement indépendant de la masse. L'ordonnée à l'origine de 1,3‰ indique qu'il existe une valeur moyenne d'anomalie isotopique de l'oxygène commune à tous ces signaux volcaniques. Nous avons vu dans le

chapitre 3 que les valeurs  $\delta^{17}\text{O}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  du sulfate de l'Agung s'alignaient sur une pente égale à 0,67 contrairement à celles du Pinatubo qui s'alignent sur une droite dépendante de la masse. Les résultats de l'Agung semblaient indiquer que le nuage volcanique n'avait pas subi de mélange vertical pendant son transport contrairement au nuage du Pinatubo qui avait probablement subi un mélange. La pente de la droite  $\delta^{17}\text{O}$  en fonction de  $\delta^{18}\text{O}$  décrite par les 12 éruptions volcaniques semblable à celle de l'étude temporelle du sulfate de l'Agung est peut-être l'indication que dans la plupart des cas, le nuage volcanique n'est pas soumis à un mélange vertical et que les éruptions ne se sont pas produites au moment de l'inversion de l'oscillation quasi-biennale. Cette tendance semble se confirmer si l'on regarde le graphique  $\Delta^{17}\text{O}$  en fonction de  $\delta^{18}\text{O}$  où les valeurs  $\Delta^{17}\text{O}$  augmentent avec les valeurs  $\delta^{18}\text{O}$ . (La représentation  $\Delta^{17}\text{O}$  en fonction de  $\delta^{18}\text{O}$ , permet d'exprimer un fractionnement indépendant de la masse en fonction d'une grandeur utilisée pour le calculer et donc d'attribuer ou non le fractionnement isotopique au processus responsable de l'anomalie isotopique.).



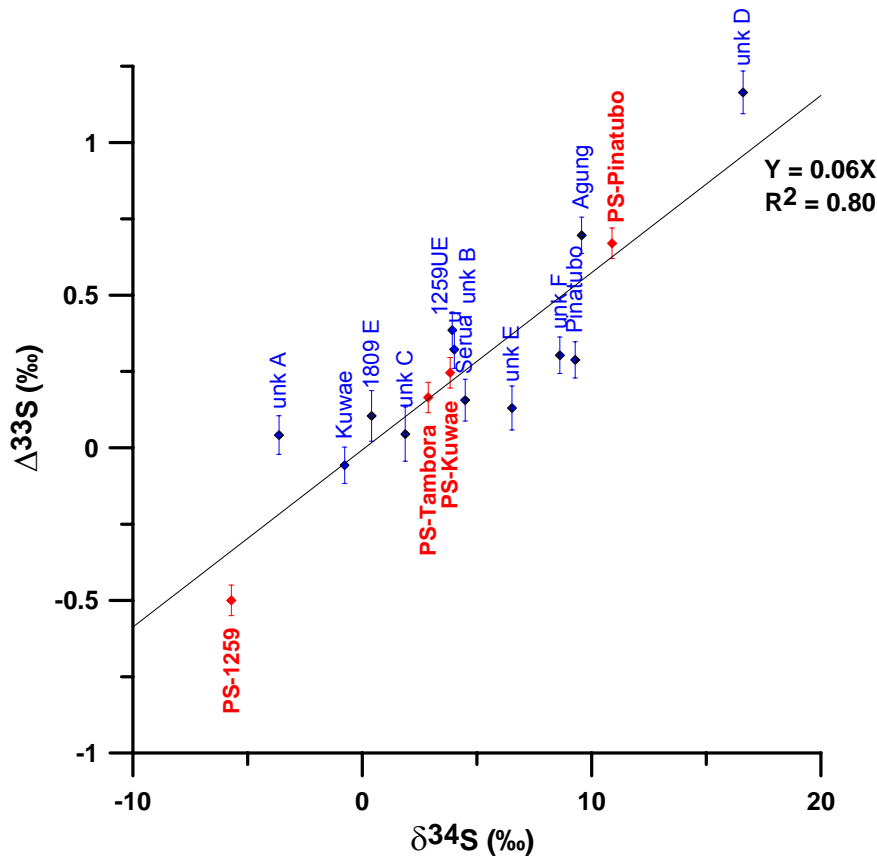
**Fig. 4.9.** Courbe  $\Delta^{17}\text{O}$  en fonction de  $\delta^{18}\text{O}$  (valeurs non corrigées)

Une partie du fractionnement indépendant de la masse du sulfate provient donc du fractionnement de  $\delta^{18}\text{O}$  comme dans le cas du sulfate de l'Agung. Dans cette hypothèse, la

valeur moyenne d'anomalie isotopique est-elle liée à l'altitude atteinte par le nuage volcanique ? Malheureusement, la solution n'est pas aussi simple si l'on se réfère par exemple à l'événement 1259UE où une forte diminution de la concentration des radicaux OH a engendré une nouvelle voie d'oxydation de SO<sub>2</sub> dans la stratosphère par O(<sup>3</sup>P) et provoqué une chute des valeurs  $\Delta^{17}\text{O}$ . Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, l'anomalie isotopique de l'oxygène semble diminuer lorsque le flux volcanique augmente. L'anomalie isotopique est liée à l'altitude atteinte par le nuage volcanique mais également à la quantité de SO<sub>2</sub> émise lors de l'éruption.

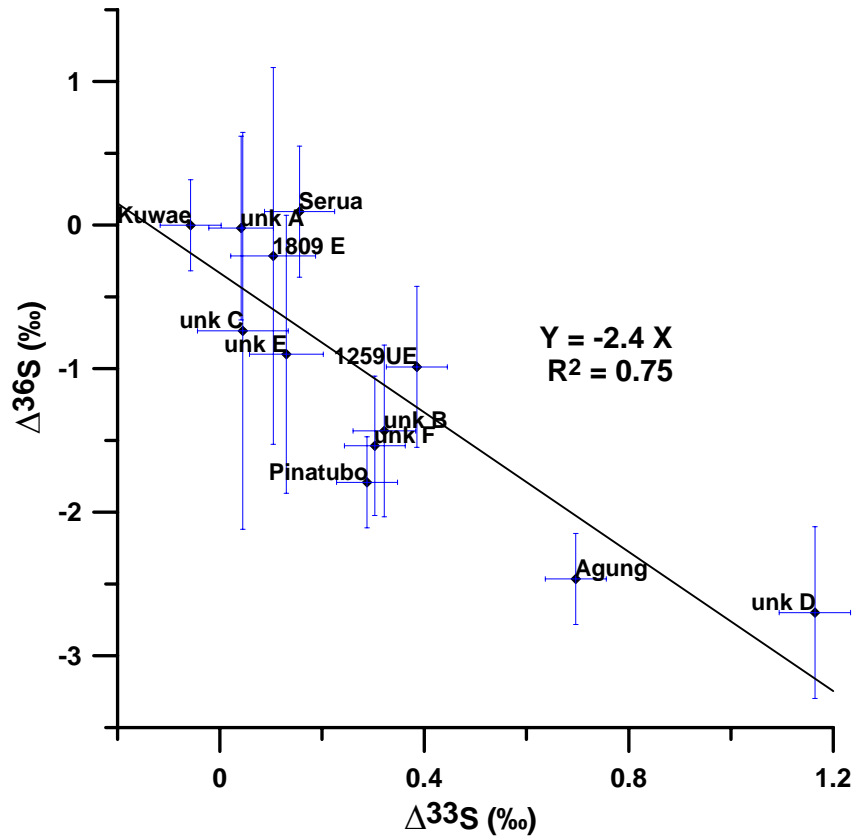
Pour apporter des réponses à ce problème, il serait intéressant de collecter des sulfates de la couche de Junge qui se situe entre 10 et 25km d'altitude, à différentes altitudes dans la stratosphère, comme Castleman et al. [1974] (CASTLEMAN et al., 1973; CASTLEMAN et al., 1974) l'ont fait, et de mesurer leur composition isotopique en oxygène afin de connaître la variation de l'anomalie isotopique de l'oxygène. Ces valeurs pourraient alors être comparées aux modèles de (LYONS, 2001) et (ZAHN et al., 2006) afin d'estimer précisément la variation de l'anomalie isotopique de l'oxygène des radicaux OH avec l'altitude. Il faudrait ensuite analyser le sulfate de l'éruption du volcan El Chichòn (17°N, Mexique, mars-avril 1982) dont le nuage a atteint la stratosphère mais qui a injecté 7 à 8 Tg (BLUTH et al., 1992; BLUTH et al., 1993) de SO<sub>2</sub> dans l'atmosphère ce qui est beaucoup moins que le Pinatubo. L'éruption du El Chichòn est récente, le sulfate est donc facilement accessible dans la neige de Pôle Sud par exemple. Les données isotopiques relatives à l'altitude ou à la quantité de SO<sub>2</sub> émise par des éruptions volcaniques identifiées, ainsi recueillies pourraient être incluses dans un modèle qui permettrait à son tour de fournir des informations sur les signaux volcaniques analysés au cours de ce travail, à partir des mesures des compositions isotopiques en oxygène.

Il est intéressant de noter que les points représentants les sulfates de l'Agung et du Pinatubo ne s'alignent pas sur les droites  $\delta^{17}\text{O}$  en fonction de  $\delta^{18}\text{O}$  ou  $\Delta^{17}\text{O}$  en fonction de  $\delta^{18}\text{O}$ . Cela pourrait s'expliquer dans le cas de l'éruption du Pinatubo qui a subi un mélange vertical pendant le transport du nuage, alors que les signaux volcaniques du dernier millénaire semblent indiquer le contraire et suivent la tendance de l'Agung. Dans ce cas, pourquoi l'Agung ne s'aligne-t-il pas sur ces droites ? Une suggestion possible pourrait être la présence de chlorofluorocarbones (CFC) dans la stratosphère depuis les années 70 ayant conduit à une modification de la composition isotopique moyenne de l'ozone stratosphérique et par conséquent celle des radicaux OH de la stratosphère. Cette hypothèse reste à vérifier.

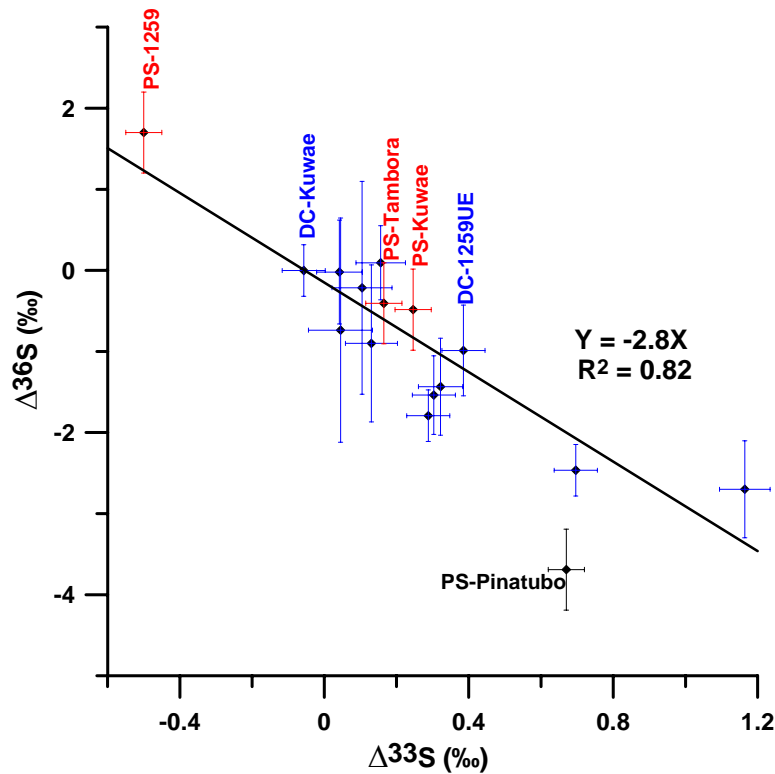
4.4.2.2. *Isotopes du soufre*

**Fig. 4.10.** Echantillons volcaniques de Dôme C (en bleu) et Pôle Sud (en rouge) dans la représentation  $\Delta^{33}\text{S}$  en fonction de  $\delta^{34}\text{S}$ .

Les signaux volcaniques sont fortement corrélés dans le graphique  $\Delta^{33}\text{S}$  en fonction de  $\delta^{34}\text{S}$ . Une partie de l'anomalie isotopique du soufre est donc due au fractionnement de  $\delta^{34}\text{S}$ . Les sulfates volcaniques de Dôme C (en bleu) et de Pôle Sud (en rouge) s'alignent sur une pente de 0,06 (fig. 4.10.) malgré des disparités entre les valeurs  $\Delta^{33}\text{S}$ , dues principalement à l'étape d'échantillonnage ou à des différences de dépôts entre les deux sites. Même si l'échantillon de sulfate du Pinatubo enregistré à Pôle Sud réunissait seulement la première année de dépôt, il s'aligne parfaitement sur la droite de pente 0,06. La pente de la droite  $\Delta^{33}\text{S}$  en fonction de  $\delta^{34}\text{S}$  sur laquelle s'alignent tous les signaux volcaniques, est proche de celle décrite par l'étude temporelle du Pinatubo (pente 0,07) mais est différente de celle de l'Agung (pente 0,13).



**Fig 4.11.** Echantillons volcaniques de Dôme C dans la représentation  $\Delta^{36}\text{S}$  en fonction de  $\Delta^{33}\text{S}$ .



**Fig. 4.12.** Echantillons volcaniques de Dôme C (en bleu) et de Pôle Sud (en rouge) dans la représentation  $\Delta^{36}\text{S}$  en fonction de  $\Delta^{33}\text{S}$ . Le point noté PS-Pinatubo (sulfates du Pinatubo enregistrés à Pôle Sud) n'est pas pris en compte dans la détermination de la pente de la droite.

Les différents signaux volcaniques analysés sont également fortement corrélés dans la représentation  $\Delta^{36}\text{S}$  en fonction de  $\Delta^{33}\text{S}$  (figure 4.11.). La droite  $\Delta^{36}\text{S}$  en fonction de  $\Delta^{33}\text{S}$  permet de s'affranchir de tout fractionnement dépendant de la masse, seul le fractionnement indépendant de la masse est représenté.

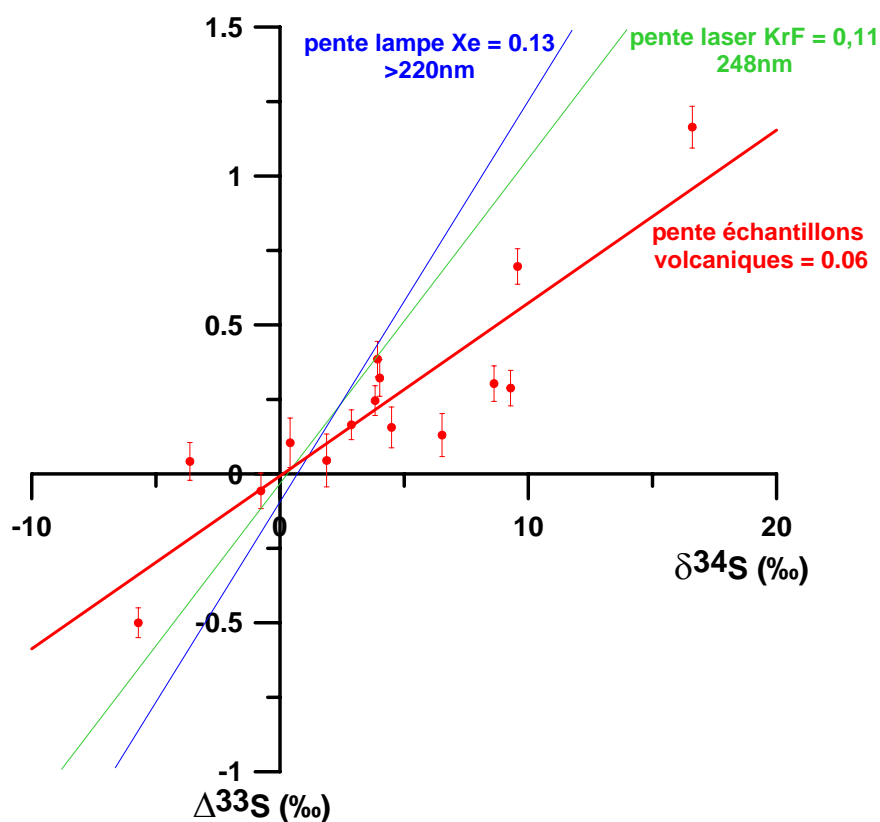
Cette représentation n'avait pas été discutée lors de l'étude temporelle de la composition isotopique des sulfates de l'Agung et du Pinatubo à cause de la faible abondance du  $^{36}\text{S}$  et de la difficulté à le mesurer. Nous ne voulions pas établir de conclusion à partir de si peu de mesures d'échantillons, mais l'étude de nombreux signaux volcaniques à Dôme C et Pôle Sud a permis de mettre en évidence des tendances fortes. La représentation  $\Delta^{36}\text{S}$  en fonction de  $\Delta^{33}\text{S}$  confirme les observations et les interprétations faites à partir de la droite  $\Delta^{33}\text{S}$  en fonction de  $\delta^{34}\text{S}$ . Tous les signaux volcaniques de Dôme C s'alignent sur une droite de pente -2,4 (fig. 4.11.). Les sulfates volcaniques du Kuwae, du Tambora et de l'événement 1259UE enregistrés dans les archives glaciaires de Pôle Sud, s'alignent également sur cette droite dont la pente varie cependant légèrement et est égale à -2,8 (fig. 4.12.). Seul le sulfate du Pinatubo à Pôle Sud ne s'aligne pas sur cette droite, mais cela peut s'expliquer par le fait que seule la première année de dépôt de sulfate a été utilisée pour les mesures isotopiques. Malgré des différences d'échantillonnage ou de dépôts de sulfate entre différents sites en Antarctique, tous les points s'alignent sur une même droite. Cette figure met en évidence un processus essentiellement indépendant de la masse commun à toutes ces éruptions et cela quelle que soit l'influence des deux facteurs cités précédemment car tous les points s'alignent sur les mêmes pentes  $\Delta^{33}\text{S}$  en fonction de  $\delta^{34}\text{S}$  ou  $\Delta^{36}\text{S}$  en fonction de  $\Delta^{33}\text{S}$ .

La composition isotopique du soufre ne suit pas donc pas un fractionnement de type distillation de Rayleigh dans un système fermé, qui est uniquement dépendant de la masse.

Les mesures isotopiques du soufre des signaux volcaniques analysés sont en accord avec les résultats obtenus à partir de l'étude temporelle de la composition isotopique des sulfates de l'Agung et du Pinatubo. Il semble que la réaction de photo oxydation de  $\text{SO}_2$  ( $\text{SO}_2^* + \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{SO}$ ) reste toujours la meilleure candidate pour expliquer les anomalies isotopiques du soufre mesurées dans le sulfate d'origine volcanique.

#### 4.4.3. Comparaison avec les expériences de photolyses de SO<sub>2</sub> à différentes longueurs d'ondes

Les résultats des photolyses de SO<sub>2</sub> menées à 248 et à des longueurs d'onde  $> 220$  nm, s'alignent sur des droites dans les représentations  $\Delta^{33}\text{S}$  en fonction de  $\delta^{34}\text{S}$  et  $\Delta^{36}\text{S}$  en fonction de  $\Delta^{33}\text{S}$ . Cette relation linéaire s'explique par le fait que l'on soumet un réservoir qui ne possède pas d'anomalie isotopique du soufre (SO<sub>2</sub> dans le cas des photolyses) à des longueurs d'onde inférieures à 310nm qui provoquent un fractionnement indépendant de la masse. Les produits de réaction portent une anomalie isotopique (positive dans le cas de la lampe à Xe et du laser KrF), tandis que le SO<sub>2</sub> résiduel porte une anomalie isotopique de signe opposé pour que le bilan soit nul puisque le réservoir de départ avait une valeur  $\Delta^{33}\text{S} = 0$  ‰. Les points obtenus à partir des expériences de laboratoire à des longueurs d'onde égales 248 et supérieures à 220 nm, s'alignent sur deux droites de pentes -4,2 et -1,2, respectivement, indiquant qu'un seul processus de fractionnement indépendant de la masse s'est produit. Ce n'est pas le cas des photolyses menées à 193 et 183nm où les points ne s'alignent pas sur une seule droite de fractionnement suggérant que plus d'un processus de fractionnement indépendant de la masse s'est produit dans la chambre réactionnelle (FARQUHAR et al., 2001).

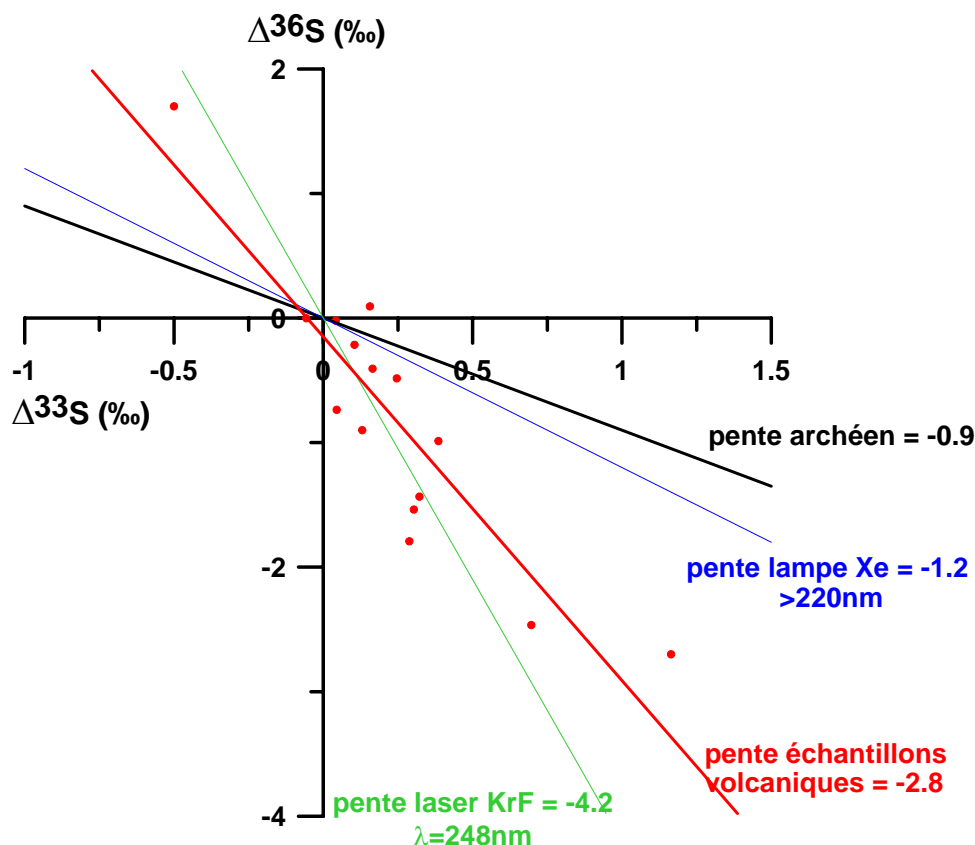


**Fig. 4.13.** Courbes  $\Delta^{33}\text{S}$  en fonction de  $\delta^{34}\text{S}$ . Comparaison entre les échantillons volcaniques et les expériences de photolyse de SO<sub>2</sub> à des longueurs d'onde de 248 nm et  $>220\text{nm}$  (FARQUHAR et al., 2001).

Les résultats que nous avons obtenus sont cohérents avec les expériences de photolyse de  $\text{SO}_2$  menées en laboratoire par Farquhar et al. [2001].

La droite de pente 0,06 formée par les échantillons volcaniques, dans la représentation  $\Delta^{33}\text{S}$  en fonction de  $\delta^{34}\text{S}$ , est proche de celle représentant la photolyse de  $\text{SO}_2$  à des longueurs d'ondes  $>220\text{nm}$  (lampe à xénon) ou à  $248\text{ nm}$  (laser KrF) (FARQUHAR et al., 2001).

Le graphique  $\Delta^{36}\text{S}$  en fonction de  $\Delta^{33}\text{S}$  renforce les observations faites à partir du graphique  $\Delta^{33}\text{S}$  en fonction de  $\delta^{34}\text{S}$  : les échantillons volcaniques s'alignent sur une droite de pente -2,8 qui se situe entre celles représentant les expériences de photolyse de  $\text{SO}_2$  menées à  $248\text{nm}$  et à des longueurs d'onde  $> 220\text{ nm}$ . L'expérience menée dans le continuum pour des longueurs d'onde  $> 220\text{ nm}$  est celle qui représente le mieux le spectre solaire et qui peut reproduire au mieux les conditions dans lesquelles l'anomalie isotopique du soufre du sulfate volcanique a été produite dans la stratosphère.



**Fig. 4.14.** Courbes  $\Delta^{36}\text{S}$  en fonction de  $\Delta^{33}\text{S}$ . Comparaison entre les échantillons volcaniques et les expériences de photolyse de  $\text{SO}_2$  à des longueurs d'onde de  $248\text{nm}$  et  $>220\text{nm}$  (FARQUHAR et al., 2001).



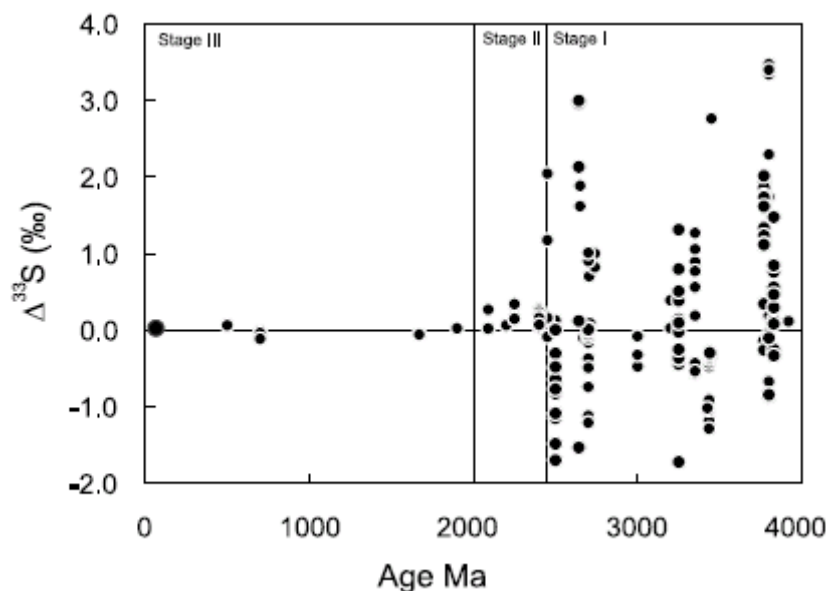
#### 4.4.3.1. *Rôle des aérosols*

Il semble que la réaction de photo oxydation de  $\text{SO}_2$  ( $\text{SO}_2^* + \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{SO}$ ) reste toujours la meilleure candidate pour expliquer les anomalies isotopiques du soufre mesurées dans le sulfate d'origine volcanique. Comme nous l'expliquions dans le chapitre 3,  $\text{SO}_3$  porte une anomalie isotopique du soufre positive tandis que le  $\text{SO}_2$  résiduel porte une anomalie de signe opposé. La réaction entre  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  étant plus rapide que la réaction  $\text{SO}_2 + \text{OH}$ , le sulfate portera d'abord une valeur  $\Delta^{33}\text{S}$  positive puis négative à la fin, c'est ce que nous avons observé dans le cas de l'Agung et du Pinatubo. De plus le signal intégré sur toute la durée du dépôt de sulfate est toujours positif sauf dans le cas de l'événement 1259UE à Pôle Sud, mais nous avons expliqué cette différence par l'échantillonnage ou les différences de dépôts entre les sites en Antarctique. Il semble que la composante négative de l'anomalie soit perdue relativement à la composante positive pendant le transport du nuage avant d'atteindre l'Antarctique, car le réservoir de soufre de départ possède une valeur  $\Delta^{33}\text{S} = 0 \text{ ‰}$ . Ce phénomène semble se produire systématiquement. Seuls les aérosols et les processus micro-physiques semble pouvoir expliquer des valeurs  $\Delta^{33}\text{S}$  intégrées positives. Il reste cependant des zones d'ombre dans cette interprétation. A la suite d'une éruption volcanique, le processus de nucléation domine, c'est-à-dire que la réaction  $\text{SO}_2 + \text{OH}$  dans la stratosphère, qui se fait en phase homogène gazeuse, provoque la formation de nouvelles particules. Ces particules vont ensuite coaguler entre-elles pour former des aérosols de plus grande taille et ces aérosols vont finalement sédimenter de la stratosphère vers le sol. Le problème qui se pose est que si  $\text{SO}_3$  réagit plus vite avec  $\text{H}_2\text{O}$  que  $\text{SO}_2$  avec  $\text{OH}$ , alors les premiers aérosols formés devraient être ceux qui sédimenteront en premier, donc la composante positive devrait être perdue préférentiellement et nous devrions observer des anomalies isotopiques intégrées du soufre négatives.

Il faut cependant garder à l'esprit que la fraction de sulfate formé via la réaction de photo-oxydation est minoritaire par rapport à celle formée par réaction avec les radicaux  $\text{OH}$ . Dans le chapitre 3, nous avons mis en évidence l'effet de l'altitude sur les signatures isotopiques. Reprenant cette idée centrale, nous suggérons que les réactions de photolyses de  $\text{SO}_2$ , sont probablement moins efficaces lorsque la profondeur optique du nuage augmente. Autrement dit, la photo-oxydation génère dans un premier temps une anomalie positive relativement importante au sommet du nuage volcanique, là où la nucléation en phase homogène va produire de très petites gouttelettes d'acide sulfurique. Au fur et à mesure que la réaction entre  $\text{SO}_2 + \text{OH}$  progresse, l'acide sulfurique produit à partir de la photo-oxydation et de la réaction  $\text{SO}_2 + \text{OH}$ , condense sur des particules existantes, dont le grossissement rapide

favorise leur sédimentation. Ces particules possédant la composante négative sédimenteraient préférentiellement aux basses latitudes, créant ainsi le déséquilibre observé. Là encore, l'explication n'est pas totalement satisfaisante car même si l'anomalie isotopique globale est positive, cette hypothèse conduirait à dire que le sulfate portant une composante négative sédimenterait en premier, or nous observons d'abord une anomalie positive en Antarctique et négative à la fin. Cette proposition pourrait être facilement testée, en mesurant par exemple, la composition isotopique de sulfate d'une éruption stratosphérique telle que le Pinatubo, enregistré à la fois dans des carottes de glace de basses latitudes (Andes, Himalaya, Alpes) et hautes latitudes (Groenland, Antarctique).

#### 4.4.3.2. *Apport de nos mesures à l'archéen*



**Fig. 4.15.**  $\Delta^{33}\text{S}$  mesurée dans des roches en fonction du temps

Trois périodes ont été définies par Farquhar et al. [2003] en fonction des valeurs de l'anomalie isotopique du soufre  $\Delta^{33}\text{S}$  (figure 4.15.) :

- la **période I** qui regroupe les roches plus anciennes que 2,45 Ga (Archéen) et dont les valeurs  $\Delta^{33}\text{S} > \pm 1\text{‰}$ , sachant qu'elles peuvent varier entre -2,5 et +8,1‰ (FARQUHAR et al., 2000; FARQUHAR and WING, 2003; MOJZSIS et al., 2003; ONO et al., 2003).
- la **période II** s'étend de 2,45 à 2 Ga (fin de l'Archéen, début du Protérozoïque), les anomalies isotopiques diminuent par rapport à la période I, et varient entre -0,1 et 0,5‰ (FARQUHAR et al., 2000; FARQUHAR and WING, 2003).

- la **période III** qui s'étend de 2 Ga jusqu'à l'époque actuelle où les valeurs  $\Delta^{33}\text{S}$  varient entre -0,1 et 0,2‰ (FARQUHAR et al., 2000; FARQUHAR and WING, 2003).

Les mesures d'anomalies isotopiques dans des roches de différentes époques et les expériences de photolyses de  $\text{SO}_2$  en laboratoire ont amené à la conclusion que l'anomalie isotopique du soufre est créée par des longueurs d'onde inférieures à 310nm. Farquhar et al. [2000] avaient émis l'hypothèse que les anomalies isotopiques du soufre mesurées dans les roches plus anciennes que 2,45 Ga étaient liées à de faibles concentrations de dioxygène dans l'atmosphère. Des études de modèle ont montré que les quantités de dioxygène devaient être  $< 10^{-5}$  Present Atmospheric Level (PAL) ou  $10^{-2}$  PAL, pour créer les fractionnements indépendants de la masse de la période I à partir de réactions photochimiques de  $\text{SO}_2$  dans l'ultra-violet (FARQUHAR et al., 2001; PAVLOV and KASTING, 2002). En effet, avec de telles quantités de dioxygène, la couche d'ozone n'est pas formée et les rayonnements UV peuvent pénétrer à des altitudes beaucoup plus basses qu'aujourd'hui. Lors de la période III, aucune anomalie isotopique du soufre n'est retrouvée dans les roches, ce qui conforte l'idée d'une dépendance des fractionnements indépendants de la masse des isotopes du soufre aux longueurs d'onde. La période II est des plus intrigantes car l'anomalie isotopique du soufre existe toujours mais les valeurs  $\Delta^{33}\text{S}$  sont beaucoup moins élevées que dans la période I. L'augmentation des concentrations de dioxygène semble s'être produite pendant cette phase de transition vers 2,3 Ga (BEKKER et al., 2004). Deux hypothèses ont été émises pour expliquer cette période de transition. La première est que les quantités de dioxygène ont augmenté pour atteindre des valeurs supérieures à  $10^{-2}$  PAL (FARQUHAR and WING, 2003). Ces concentrations étaient suffisantes pour bloquer les réactions photochimiques responsables de la création des fractionnements indépendants de la masse des isotopes du soufre. Les valeurs  $\Delta^{33}\text{S}$  de la période II seraient dans ce cas, dues à un phénomène d'érosion d'un réservoir formé lors de la période I et portant des anomalies isotopiques élevées. La deuxième hypothèse est que les quantités de dioxygène étaient comprises entre le niveau de la période I et le niveau actuel. Les concentrations d'ozone et de dioxygène comprises entre  $10^{-5} - 10^{-2}$  PAL, n'auraient pas été suffisamment élevées pour bloquer totalement les réactions photochimiques à l'origine de l'anomalie isotopique du soufre mais suffisantes pour compromettre une transmission efficace des FIM aux roches (FARQUHAR et al., 2001; FARQUHAR and WING, 2003). Le lecteur pourra se référer à l'article synthétique de Farquhar et al. [2003].

(OHMOTO et al., 2006) ont récemment remis en question le lien supposé entre l'anomalie isotopique du soufre dans les roches archéennes et l'oxygénation de l'atmosphère. Ils n'ont pas trouvé d'anomalies isotopiques du soufre dans des sédiments lacustres et des schistes argileux marins datés de 2,76 et 2,92 Ga, respectivement, qui font donc partie de la période I. Les auteurs proposent trois explications. La première est la théorie de 'l'atmosphère yo-yo', pour reprendre le terme des auteurs, où les teneurs en dioxygène ont grandement varié pendant l'ère archéenne, passant d'anoxique avant 3,0 Ga à oxique entre 3,0 et 2,75 Ga, puis anoxique entre 2,75 et 2,4 Ga. La deuxième hypothèse consiste à dire que l'atmosphère était oxique depuis 3,8 Ga et que toutes les anomalies isotopiques du soufre mesurées dans les roches archéennes sont dues à des épisodes volcaniques violents, dont on pense qu'ils étaient particulièrement fréquents et importants au début de la formation de la Terre. La troisième hypothèse quant à elle, suggère que les anomalies isotopiques du soufre n'ont aucun lien avec la chimie atmosphérique mais seraient le résultat d'activité biologique.

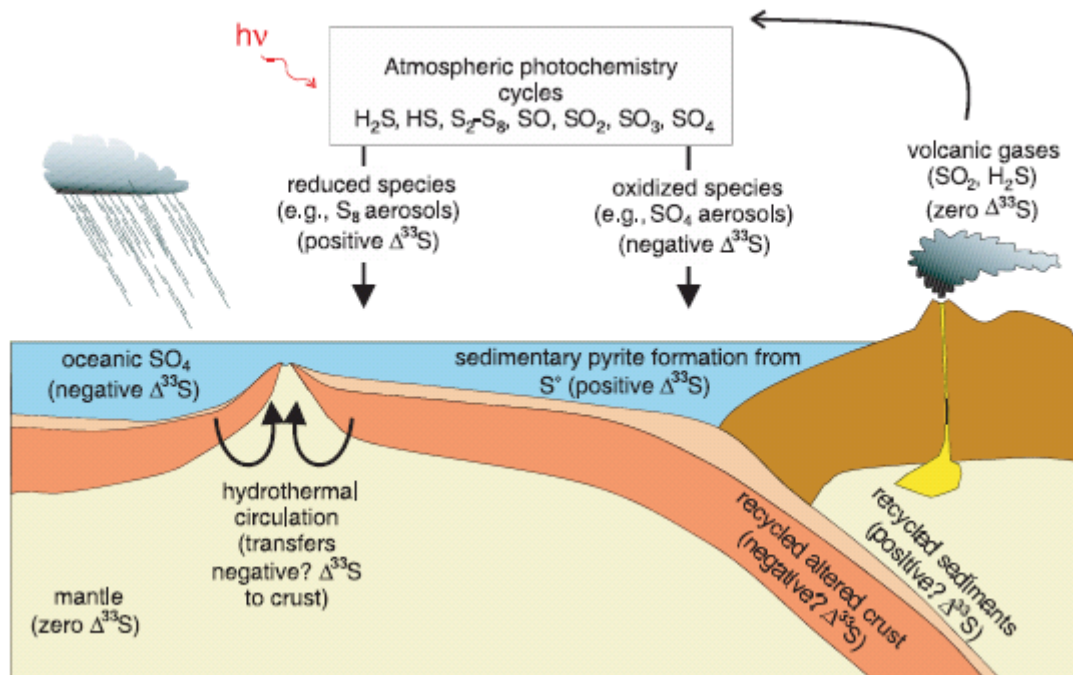
Cette dernière hypothèse peut paraître surprenante, mais des anomalies isotopiques du soufre ont été mesurées dans des sédiments de l'ère phanérozoïque, issus de réduction bactérienne ou thermochimiques (ONO et al., 2006). Ce résultat va à l'encontre de ce que nous pensions connaître des fractionnements indépendants de la masse du soufre. Ono et al. [2006] ont suggéré que ces anomalies étaient dues au facteur égal à 0,515 utilisé dans la formule de calcul  $\delta^{33}\text{S} = 1000 * [(1 + \delta^{34}\text{S}/1000)^{0,515} - 1]$ . En effet, la valeur 0,515 représente une moyenne des fractionnements dépendants de la masse (FDM) observés sur Terre, mais elle n'est peut-être pas représentative du FDM généré par ces bactéries. Cependant une déviation par rapport au facteur 0,515 ne peut pas justifier l'amplitude des anomalies isotopiques trouvées dans les roches de la période I qui varient entre -2,5 et +8,1‰ (ONO et al., 2006)

Nous ne pouvons évidemment pas discuter la troisième hypothèse car nous sommes assez éloignés de ce sujet, mais nous pouvons argumenter les hypothèses 1 et 2 où le volcanisme est proposé comme explication des fractionnements indépendants de la masse (FIM) dans les roches archéennes.

Si l'on se place dans une atmosphère oxique où les teneurs en dioxygène sont inférieures à  $10^{-5}$  ou  $10^{-2}$  PAL (hypothèse 2), alors cette configuration est équivalente à une éruption stratosphérique dans l'atmosphère actuelle atteignant l'altitude d'environ 30 km ( $10^{-2}$  PAL) ( $10^{-5}$  PAL se situerait dans la ionosphère > 100 km, ce qui n'a pas de sens pour le volcanisme d'aujourd'hui). Si ces situations sont équivalentes, nous devrions retrouver dans les roches, les mêmes caractéristiques que dans nos échantillons de sulfate volcanique, or ce

n'est pas le cas. Dans la représentation  $\Delta^{36}\text{S}$  en fonction de  $\Delta^{33}\text{S}$ , les roches archéennes s'alignent sur une droite de pente égale à -0,9 (figure 4.14.) tandis que les sulfates volcaniques s'alignent sur une droite de pente -2,8. Il semble donc que les processus de fractionnements indépendants de la masse soient différents. De plus, nos données sont tout à fait en accord avec les expériences de photolyse de  $\text{SO}_2$ , ce qui n'est pas le cas des roches archéennes. Le volcanisme ne peut apparemment pas expliquer à lui seul l'origine des FIM du soufre dans les roches archéennes.

Maintenant, plaçons nous dans le cas de l'hypothèse 1, c'est-à-dire dans une atmosphère anoxique (teneur en dioxygène  $< 10^{-5}$  ou  $10^{-2}$  PAL). Le point de divergence principal entre notre étude et les roches archéennes, est le cycle du soufre qui était totalement différent pendant l'ère archéenne (fig. 4.16.).



**Fig. 4.16.** Cycle du soufre dans l'archéen (FARQUHAR et al., 2002)

En effet, les faibles teneurs en dioxygène sur Terre, permettaient la coexistence et la diversité d'espèces soufrées sous formes oxydées et réduites. Les pyrites formées à partir d'espèces réduites du soufre telles que  $\text{S}_8$ , portent une anomalie isotopique du soufre positive tandis que les barites, formées à partir d'espèces oxydées du soufre telles que les sulfates, ont une valeur  $\Delta^{33}\text{S} < 0\text{‰}$  (FARQUHAR and WING, 2003; ONO et al., 2003). Dans le cas de nos signaux volcaniques,  $\text{SO}_2$  joue le rôle d'espèce réduite tandis que  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est la molécule oxydée. Le système que nous avons étudié ne représente donc qu'une partie du cycle du soufre dans

l'archéen. Il semble que la réaction de photo-oxydation ( $\text{SO}_2^* + \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{SO}$ ) puisse expliquer l'anomalie isotopique du soufre retrouvée dans les sulfates volcaniques que nous avons analysés, mais les valeurs  $\Delta^{33}\text{S}$  sont diluées par la réaction  $\text{SO}_2 + \text{OH}$  qui ne produit aucun fractionnement indépendant de la masse et qui reste le puits principal de  $\text{SO}_2$  dans l'atmosphère actuelle. Nos mesures ne peuvent certes pas expliquer tous les processus observés dans l'archéen mais nous avons collecté des informations importantes sur au moins une voie de création de l'anomalie isotopique du soufre. Ces nouvelles données pourraient être incluses dans des modèles pour estimer les autres voies de création de l'anomalie isotopique du soufre. Du point de vue de la composition isotopique du soufre, nos résultats tendraient à confirmer l'hypothèse 1 selon laquelle les concentrations en dioxygène ont grandement varié pendant l'ère archéenne.

#### **4.5. Conclusion du chapitre**

L'anomalie isotopique de l'oxygène semble être liée à la quantité de  $\text{SO}_2$  injectée dans l'atmosphère après une éruption volcanique mais les résultats sont difficiles à interpréter en grande partie à cause du manque de bruits de fond prélevés avant et après chaque signal volcanique, car la variabilité de la composition isotopique de l'oxygène est plus importante que celle du soufre. La composition isotopique de l'oxygène est un bon indicateur des voies d'oxydation du dioxyde de soufre dans la stratosphère comme nous avons pu le constater pour l'événement 1259UE.

Grâce aux mesures de la composition isotopique du soufre des sulfates volcaniques enregistrés dans les archives glaciaires de Dôme C et Pôle Sud, nous avons identifié six éruptions stratosphériques (Tambora, Kuwae, unknown B, 1259UE, unknown D et unknown F). Ces signaux volcaniques étaient visibles aux deux pôles. Les anomalies isotopiques du soufre des autres sulfates volcaniques ne permettent pas d'identifier la nature troposphérique ou stratosphérique des éruptions.

Si l'anomalie isotopique du soufre est supérieure à l'incertitude de mesure, alors il est possible d'affirmer que le nuage volcanique a atteint la stratosphère. L'inverse ne permet pas de dire que l'éruption est troposphérique, car d'autres paramètres, tels que l'échantillonnage ou des différences de dépôt, peuvent conduire à une anomalie isotopique du soufre nulle.

Les valeurs  $\Delta^{33}\text{S}$  de toutes les éruptions volcaniques, excepté l'événement 1259UE à Pôle Sud, sont positives, mettant en évidence un mécanisme commun indépendant de la

situation géographique du volcan, de la période ou la force de l'éruption mais qui implique des processus microphysiques et qui confirment le rôle primordial des aérosols.

Les mesures isotopiques des sulfates volcaniques sont en accord avec les expériences de photolyse de SO<sub>2</sub> menées à 248nm ou à des longueurs d'onde supérieures à 220nm (FARQUHAR et al., 2001), ce qui confirme les résultats obtenus à partir de l'étude temporelle de l'Agung et du Pinatubo.

Les anomalies isotopiques du soufre mesurées dans les sulfates volcaniques, peuvent à présent alimenter le débat sur l'oxygénation de l'atmosphère archéenne et élucide au moins une voie de création des FIM du soufre.

#### 4.6. Références

- Bekker A., Holland H. D., Wang P.-L., Rumble III D., Stein H. J., Hannah J. L., Coetzee L. L., and Beukes N. J. (2004) Dating the rise of atmospheric oxygen. *Nature* **427**, 117-120.
- Bekki S. (1995) Oxidation of volcanic SO<sub>2</sub>: a sink for stratospheric OH and H<sub>2</sub>O. *Geophysical Research Letters* **22**(8), 913-916.
- Bekki S., Pyle J. A., Zhong W., Toumi R., Haigh J. D., and Pyle D. M. (1996) The role of microphysical and chemical processes in prolonging the climate forcing of the Toba eruption. *Geophysical Research Letters* **23**(19), 2669-2672.
- Bluth G. J. S., Doiron S. D., Schnetzler C. C., Krueger A. J., and Walter L. S. (1992) Global tracking of the SO<sub>2</sub> clouds from the June 1991 Mount Pinatubo eruptions. *Geophysical Research Letters* **19**(2), 151-154.
- Bluth G. J. S., Schnetzler C. C., Krueger A. J., and Walter L. S. (1993) The contribution of explosive volcanism to global sulfur dioxide concentrations. *Nature* **366**, 327-330.
- Briffa K. R., Jones P. D., Schweingruber F. H., and Osborn T. J. (1998) Influence of volcanic eruptions on Northern Hemisphere summer temperatures over the past 600 years. *Nature* **393**, 450-455.
- Calhoun J. A., Bates T. S., and Charlson R. J. (1991) Sulfur isotope measurements of submicrometer sulfate aerosol particles over the Pacific ocean. *Geophysical Research Letters* **18**, 1877-1880.
- Castellano E., Becagli S., Hansson M., Hutterli M., Petit J. R., Rampino M. R., Severi M., Steffensen J. P., Traversi R., and Udisti R. (2005) Holocene volcanic history as recorded in the sulfate stratigraphy of the European Project for Ice Coring in Antarctica Dome C (EDC96) ice core. *Journal of Geophysical Research* **110**(D06114).
- Castleman J. A. W., Munkelwitz H. R., and Manowitz B. (1973) Contribution of volcanic sulphur compounds to the stratospheric aerosol layer. *Nature* **244**, 345-346.
- Castleman J. A. W., Munkelwitz H. R., and Manowitz B. (1974) Isotopic studies of the sulfur component of the stratospheric aerosol layer. *Tellus* **26**, 222-234.
- Clausen H. B. and Hammer C. U. (1988) The Laki and Tambora eruptions as revealed in Greenland ice cores from 11 locations. *Annals of Glaciology* **10**, 16-22.
- Clausen H. B., Hammer C. U., Hivdberg C. S., Dahl-Jensen D., Steffensen J. P., Kipfstuhl J., and Legrand M. (1997) A comparison of the volcanic record over the past 4000 years from the Greenland Ice Core Project and Dye 3 Greenland ice cores. **102**(C12), 26707-26723.



- Cole-Dai J., Mosley-Thompson E., Wight S. P., and Thompson L. G. (2000) A 4100-year record of explosive volcanism from an East Antarctica ice-core. *Journal of Geophysical Research* **105**(D19), 24431-24441.
- Delmas R. J., Kirchner S., Palais J. M., and Petit J. R. (1992) 1000 years of explosive volcanism recorded at the South Pole. *Tellus* **44B**, 335-350.
- Farquhar J., Bao H., and Thiemens M. H. (2000) Atmospheric Influence of Earth's Earliest Sulfur Cycle. *Science* **289**, 756-758.
- Farquhar J., Savarino J., Airieau S., and Thiemens M. H. (2001) Observation of wavelength-sensitive mass-independent sulfur isotope effects during SO<sub>2</sub> photolysis: Implications for the early atmosphere. *Journal of Geophysical Research* **106**(E12), 32829–32839.
- Farquhar J. and Wing B. A. (2003) Multiple sulfur isotopes and the evolution of the atmosphere. *Earth and Planetary Science Letters* **213**, 1-13.
- Farquhar J., Wing B. A., McKeegan K. D., Harris J. W., Cartigny P., and Thiemens M. H. (2002) Mass-Independent Sulfur of Inclusions in Diamond and Sulfur Recycling on Early Earth. *Science* **298**, 2369-2372.
- Granier C., Artaxo P., and Reeves C. E. (2004) *Advances in global change research: Emissions of atmospheric trace compounds*. Kluwer Academic Publishers.
- Langway J. C. C., Osada K., Clausen H. B., Hammer C. U., and Shoji H. (1995) A 10-century comparison of prominent bipolar volcanic events in ice cores. *Journal of Geophysical Research* **100**(D8), 16241-16247.
- Legrand M. and Wagenbach D. (1999) Impact of the Cerro Hudson and Pinatubo volcanic eruptions on the Antarctic air and snow chemistry. *Journal of Geophysical Research* **104**(D1), 1581-1596.
- Lyons J. R. (2001) Transfer of the mass-independent fractionation in ozone to other oxygen-containing radicals in the atmosphere. *Geophysical Research Letters* **28**(17), 3231-3234.
- Mayewski P. A., Lyons W. B., Spencer M. J., Twickler M. S., Buck C. F., and Whitlow S. I. (1990) An ice-core record of atmospheric response to anthropogenic sulphate and nitrate. *Nature* **346**(6284), 554-556.
- Mc Ardle N. C. and Liss P. S. (1995) Isotopes and atmospheric sulphur. *Atmospheric Environment* **29**(2553-2556).
- Mojzsis S. J., Coath C. D., Greenwood J. P., McKeegan K. D., and Harrison T. M. (2003) Mass-independent isotope effects in Archean (2.5 to 3.8 Ga) sedimentary sulfides determined by ion microprobe analysis. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **67**(9), 1635–1658.

- Monzier M., Robin C., and Eissen J. P. (1994) Kuwae (~1425 A.D.): The forgotten caldera. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **59**, 207-218.
- Ohmoto H., Watanabe Y., Ikemi H., Poulson S. R., and Taylor B. E. (2006) Sulphur isotope evidence for an oxic Archean atmosphere. *Nature* **442**, 908-911.
- Ono S., Eigenbrode J. L., Pavlov A. A., Kharecha P., Rumble III D., Kasting J. F., and Freeman K. H. (2003) New insights into Archean sulfur cycle from mass-independent sulfur isotope records from the Hamersley Basin, Australia. *Earth and Planetary Science Letters* **213**, 15-30.
- Ono S., Wing B. A., Johnston D., Farquhar J., and Rumble III D. (2006) Mass-dependent fractionation of quadruple stable sulfur isotope system as a new tracer of sulfur biogeochemical cycles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**, 2238–2252.
- Palais J. M., Kirchner S., and Delmas R. J. (1990) Identification of some global volcanic horizons by major element analysis of fine ash in Antarctic ice. *Annals of Glaciology* **14**, 216-220.
- Patris N., Mihalopoulos N., Baboukas E. D., and Jouzel J. (2000) Isotopic composition of sulfur in size-resolved marine aerosols above the Atlantic ocean. *Journal of Geophysical Research* **105**(D11), 14449-14457.
- Pavlov A. A. and Kasting J. F. (2002) Mass-Independent Fractionation of Sulfur Isotopes in Archean Sediments: Strong Evidence for an Anoxic Archean Atmosphere. *Astrobiology* **2**(1), 27-41.
- Pinto J. P., Turco R. P., and Toon O. B. (1989) Self-limiting physical and chemical effects in volcanic eruption clouds. *Journal of Geophysical Research* **94**(D8), 11165-11174.
- Rees C. E., Jenkins W. J., and Monster J. (1978) The sulphur isotopic composition of ocean water sulphate. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **42**, 377-381.
- Robock A. (2000) Volcanic eruptions and climate. *Reviews of Geophysics* **38**(2), 191-219.
- Savarino J., Bekki S., Cole-Dai J., and Thiemens M. H. (2003a) Evidence from sulfate mass independent oxygen isotopic compositions of dramatic changes in atmospheric oxidation following massive volcanic eruptions. *Journal of Geophysical Research* **108**(D21).
- Savarino J., Romero A., Cole-Dai J., Bekki S., and Thiemens M. H. (2003b) UV induced mass-independent sulfur isotope fractionation in stratospheric volcanic sulfate. *Geophysical Research Letters* **30**(21).
- Schwander J., Jouzel J., Hammer C. U., Petit J. R., Udisti R., and Wolff E. W. (2001) A tentative chronology for the EPICA Dome Concordia ice core. *Geophysical Research Letters* **28**(22), 4243-4246.

- Self S., Rampino M. R., Newton M. S., and Wolff J. A. (1984) Volcanological study of the great Tambora eruption of 1815. *Geology* **12**, 659-663.
- Udisti R., Becagli S., Benassai S., De Angelis M., Hansson M., Jouzel J., Schwander J., Steffensen J. P., Traversi R., and Wolff E. (2004) Sensitivity of chemical species to climatic changes in the last 45 kyr as revealed by high-resolution Dome C (East Antarctica) ice-core analysis. *Annals of Glaciology* **39**.
- Yalcin K., Wake C. P., Kreutz K. J., Germani M. S., and Whitlow S. I. (2006) Ice core evidence for a second volcanic eruption around 1809 in the Northern Hemisphere. *Geophysical Research Letters* **33**(L14706), doi:10.1029/2006GL026013.
- Zahn A., Franz P., Bechtel C., Groob J.-U., and Rockmann T. (2006) Modelling the budget of middle atmospheric water vapour isotopes. *Atmos. Chem. Phys.* **6**, 2073-2090.
- Zielinski G. A. (1995) Stratospheric loading and optical depth estimates of explosive volcanism over the last 2100 years derived from the Greenland Ice Sheet Project 2 ice core. *Journal of Geophysical Research* **100**(D10), 20937-20955.
- Zielinski G. A., Dibb J. E., Yang Q., Mayewski P. A., Whitlow S. I., and Twickler M. S. (1997) Assessment of the record of the 1982 El Chichon eruption as preserved in Greenland snow. *Journal of Geophysical Research* **102**(D25), 30,031- 30,045.

## *Conclusion générale et Perspectives*

Le sujet de cette thèse était tout à fait novateur. Pour la première fois, une étude approfondie des anomalies isotopiques de l'oxygène et du soufre des sulfates volcaniques a été menée. Elle consistait dans un premier temps à suivre l'évolution temporelle des fractionnements indépendants de la masse du soufre et de l'oxygène des sulfates de l'Agung et du Pinatubo puis à étudier douze signaux volcaniques du dernier millénaire, intégrés sur la totalité de la durée du dépôt de sulfate. Ces deux approches sont complémentaires. L'objectif, qui était de documenter les anomalies isotopiques de l'oxygène et du soufre dans les sulfates d'origine volcanique a été atteint. Les avancées se situent tant au niveau glaciologique, qu'au niveau mécanistique. Ces mesures ont permis de mieux appréhender les mécanismes responsables de la création de l'anomalie isotopique du soufre.

L'étude de l'évolution temporelle de l'anomalie isotopique de l'oxygène des sulfates de l'Agung et du Pinatubo a permis de mettre en évidence une oxydation du dioxyde soufre dans la stratosphère par les radicaux OH mais également de relier les valeurs  $\Delta^{17}\text{O}$  à la dynamique de la stratosphère. En effet, le nuage de l'Agung n'a pas subi de mélange vertical lors de son transport à l'inverse de celui du Pinatubo. Il semble que ces résultats soient liés au phénomène d'oscillation quasi-biennale de la stratosphère, puisque le Pinatubo est entré en éruption au moment de son inversion. L'anomalie isotopique de l'oxygène des sulfates de l'Agung reflète donc l'hétérogénéité verticale du nuage. Ces résultats fournissent une mesure directe de l'isotopie du sulfate provenant de la stratosphère et donnent accès à la composition isotopique de l'oxygène

des radicaux OH, paramètre devant servir à contraindre les modèles de la vapeur d'eau dans la stratosphère.

Les anomalies isotopiques de l'oxygène mesurées dans les douze signaux volcaniques sont plus difficiles à interpréter, la raison principale étant le manque d'échantillons de bruit de fond entourant chaque événement volcanique. Malgré cette difficulté, nous avons mis en évidence une diminution des valeurs  $\Delta^{17}\text{O}$  lorsque le flux de dépôt de sulfate augmente. Le cas extrême étant l'événement 1259 UE où la réaction  $\text{SO}_2 + \text{O}(^3\text{P})$  semble avoir dominé la réaction  $\text{SO}_2 + \text{OH}$  pendant plusieurs mois après l'éruption volcanique (SAVARINO et al., 2003). Il est possible que pour des éruptions de moindre ampleur que l'événement 1259 UE, la réaction  $\text{SO}_2 + \text{O}(^3\text{P})$  reste minoritaire mais produise une quantité de sulfate non négligeable qui provoquerait une diminution des valeurs  $\Delta^{17}\text{O}$ . Une modélisation pourrait apporter des éléments de réponse.

L'anomalie isotopique du soufre a, quant à elle, fourni une quantité importante d'informations nouvelles. Grâce à l'étude temporelle des sulfates de l'Agung et du Pinatubo, nous avons montré pour la première fois que l'anomalie isotopique du soufre changeait de signe au cours du temps, en passant d'une valeur  $\Delta^{33}\text{S} \approx +1\text{‰}$  au début à  $-1\text{‰}$ , approximativement, à la fin du dépôt de sulfate. Ce changement de signe s'accompagne d'un appauvrissement en isotopes lourds du soufre au cours du temps. La similitude des résultats du Pinatubo et de l'Agung a mis en évidence un mécanisme commun aux éruptions stratosphériques.

L'étude de 10 signaux volcaniques du dernier millénaire provenant de Dôme C et Pôle Sud, a apporté des informations d'ordre glaciologique. Six éruptions volcaniques stratosphériques ont été identifiées à Pôle Sud et Dôme C (Tambora, Kuwae, unknown B, 1259UE, unknown D et unknown F). Les sulfates volcaniques des événements 1809UE, Serua et unknown F enregistrés à Dôme C possèdent une anomalie isotopique du soufre qui se situe précisément dans la zone d'incertitude de mesure ( $\Delta^{33}\text{S} < 0,20\text{‰}$ ), ce qui ne permet pas de conclure à la nature stratosphérique ou troposphérique des éruptions. Trois signaux volcaniques enregistrés à Dôme C (Kuwae, unknown A et unknown C) ont quant à eux une valeur  $\Delta^{33}\text{S}$  proche de  $0\text{‰}$ . L'anomalie isotopique du soufre du sulfate du Kuwae proche de  $0\text{‰}$  à Dôme C et égale à  $0,25\text{‰}$  à Pôle Sud, a pourtant permis de classer cette éruption dans la catégorie stratosphérique. Ces disparités, qui se retrouvent aussi pour l'éruption du Pinatubo ou l'événement 1259UE, nous ont amené à

considérer l'étape d'échantillonnage ou des différences de dépôt de sulfate entre Pôle Sud et Dôme C, comme facteurs déterminants dans l'interprétation des données isotopiques. Pour résumer, si une anomalie isotopique du soufre, supérieure à l'incertitude expérimentale, est mesurée il est possible d'affirmer que l'éruption volcanique est stratosphérique mais l'inverse ne permet pas de dire que l'éruption est troposphérique car les paramètres décrits ci-dessus doivent être pris en compte.

Cependant quelles que soient les différences d'échantillonnage ou de dépôt de sulfate toutes les valeurs isotopiques s'alignent sur les mêmes droites  $\Delta^{33}\text{S}$  en fonction de  $\delta^{34}\text{S}$  et  $\Delta^{36}\text{S}$  en fonction de  $\Delta^{33}\text{S}$ . Il semble donc que le processus à l'origine de l'anomalie isotopique du soufre soit indépendant de la quantité de  $\text{SO}_2$  injectée dans la stratosphère, de la période à laquelle l'éruption volcanique s'est produite, ou de la situation géographique du volcan. De plus la droite  $\Delta^{36}\text{S}$  en fonction de  $\Delta^{33}\text{S}$  de pente -2,8 où tous les signaux volcaniques de Pôle Sud et Dôme C s'alignent, indique clairement que ce processus est indépendant de la masse et est en accord avec les expériences de photolyse de  $\text{SO}_2$  menées à des longueurs d'onde égales à 248nm ou supérieures à 220nm. La photooxydation ( $\text{SO}_2^* + \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{SO}$ ) semble être à l'origine de la création de l'anomalie isotopique du soufre. Il s'agit donc d'un processus rapide qui se produit en un mois approximativement avant que le  $\text{SO}_2$  ne soit oxydé en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Il est intéressant de noter que toutes les anomalies isotopiques du soufre des sulfates volcaniques sont positives excepté l'événement 1259 UE à Pôle Sud, ce qui implique que la composante négative est perdue préférentiellement avant d'atteindre l'Antarctique, mais comment et par quel processus ?

Dans l'état actuel des connaissances, nous sommes probablement arrivés aux limites de l'interprétation des anomalies isotopiques de l'oxygène et du soufre dans les échantillons analysés au cours de cette thèse. Nous proposons quelques pistes afin d'approfondir les connaissances des fractionnements indépendants de la masse.

Il est maintenant nécessaire de renouveler des expériences de laboratoire et d'utiliser un modèle pour tester certaines hypothèses. La priorité est de mesurer précisément la constante de vitesse de la réaction de photooxydation ( $\text{SO}_2^* + \text{SO}_2$ ), qui permettrait de connaître le degré de dilution de l'anomalie isotopique du soufre induite par la réaction majoritaire  $\text{SO}_2 + \text{OH}$ . Ensuite, de nouvelles expériences de photolyse de  $\text{SO}_2$  doivent être menées en testant plusieurs paramètres tels que la pression de  $\text{SO}_2$  dans la cellule expérimentale ou la durée d'exposition aux

rayonnements UV. Différentes atmosphères pourraient être testées (sous vide ou avec une atmosphère reconstituée  $O_2/N_2$ ) ainsi que différentes longueurs d'onde que nous pourrions faire varier par intervalles de 20 nm par exemple entre 180 et 320 nm. Ces données pourraient peut-être permettre de relier les valeurs  $\Delta^{33}S$  à l'altitude atteinte par le nuage volcanique si l'on connaît la dépendance aux longueurs d'onde. Cette hypothèse pourrait également être vérifiée par prélèvements d'aérosols directement dans la stratosphère et plus précisément dans la couche de Junge. En effet, des mesures à différentes altitudes permettraient à la fois de confirmer ou d'infirmer une dépendance des anomalies isotopiques du soufre à l'altitude et les mesures de la composition isotopique de l'oxygène des sulfates offriraient l'opportunité de connaître celle des radicaux OH et de les comparer avec nos estimations présentes. Nous pourrions également estimer l'influence des sulfates présents dans la couche de Junge sur nos mesures isotopiques. Lorsqu'une éruption volcanique se produit, le nuage d'aérosols formé peut emporter le sulfate de la couche de Junge déjà présent dans la stratosphère. Il est donc important de connaître la composition isotopique de la couche de Junge afin de déterminer très précisément celle des signaux volcaniques que nous avons étudié.

Ensuite, une partie modélisation doit également être menée en parallèle pour essayer de comprendre quel est le rôle des aérosols, quel processus microphysique permettrait d'expliquer la perte de la composante négative au cours du transport du nuage volcanique. Des mesures du sulfate volcanique du Pinatubo, éruption relativement récente, et donc facilement accessible dans la neige de sites tels que l'Himalaya ou les Andes, pourraient apporter de nouveaux éléments quant au devenir de la composante négative.

Pour terminer, les anomalies isotopiques du soufre dans les sulfates volcaniques dépassent largement le domaine de la glaciologie ou du volcanisme et ouvrent un champ d'investigation très large qui s'étend des roches archéennes aux météorites martiennes.

Savarino J., Bekki S., Cole-Dai J., and Thiemens M. H. (2003) Evidence from sulfate mass independent oxygen isotopic compositions of dramatic changes in atmospheric oxidation following massive volcanic eruptions. *Journal of Geophysical Research* **108**(D21).

## **ANNEXE A : Tableaux récapitulatifs des résultats isotopiques**

### **A.1.) Etude de l'évolution temporelle des anomalies isotopiques de l'oxygène et du soufre des sulfates de l'Agung et du Pinatubo**

#### ***A.1.1.) Isotopes de l'oxygène***

	intervalle profondeur (cm)	profondeur moyenne (cm)	$\delta^{17}\text{O}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\Delta^{17}\text{O}$ (‰)	$\Delta^{17}\text{O}$ (‰) corrigée
<b><i>Agung</i></b>						
	367-372	369,5	4,5	0,7	4,1	5,8
	372-377	374,5	7,0	4,4	4,7	6,3
	378-384	381	6,8	4,2	4,6	5,1
	384-388	386	6,5	4,0	4,5	5,2
	388-393	390,5	3,6	-0,4	3,8	4,6
<b><i>moyenne</i></b>			<b>6,1</b>	<b>3,2</b>	<b>4,4</b>	<b>5,3</b>
<b><i>bruit de fond</i></b>	425-435	430	1,1	-4,3	3,3	
<b><i>Pinatubo</i></b>						
	105-115	110	3,8	0,8	3,4	4,4
	115-120	117,5	5,4	3,3	3,7	4,5
	120-124	122	5,2	2,7	3,8	4,4
	124-128	126		non analysé		
	128-132	130	1,3	-4,5	3,6	4,5
	132-138	135	1,2	-5,1	3,8	4,9
<b><i>moyenne</i></b>			<b>4,1</b>	<b>0,8</b>	<b>3,7</b>	<b>4,5</b>
<b><i>bruit de fond</i></b>	138-154	146	4,6	3,6	2,7	



*A.1.2.) Isotopes du soufre*

nom échantillon	valeurs mesurées								valeurs corrigées				
	profondeur moyenne (cm)	$\delta^{33}\text{S}$ (‰)	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	$\delta^{36}\text{S}$ (‰)	std. dev. $\sigma$ $\delta^{36}\text{S}$ (‰)	$\Delta^{33}\text{S}$ (‰)	$\Delta^{36}\text{S}$ (‰)	std. dev. $\sigma_{\Delta^{36}\text{S}}$ (‰)	$\delta^{33}\text{S}$ (‰)	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	$\delta^{36}\text{S}$ (‰)	$\Delta^{33}\text{S}$ (‰)	$\Delta^{36}\text{S}$ (‰)
<b>Agung</b>													
367-372 cm	369,5*	4,17	8,64	17,00	0,57	-0,27	0,44	0,60	-1,61	-1,58	-0,44	-0,81	2,72
372-377 cm	374,5	3,98	7,93	15,04	0,26	-0,10	-0,15	0,32	0,48	1,33	2,96	-0,22	0,49
378-384 cm	381	5,60	10,10	17,49	0,26	0,42	-1,89	0,32	5,09	8,83	14,65	0,55	-2,27
384-388 cm	386	8,19	14,28	24,35	0,26	0,86	-3,11	0,32	8,85	14,53	23,31	1,39	-4,62
388-393 cm	390,5	8,12	14,71	26,03	0,26	0,57	-2,25	0,32	9,59	15,93	26,10	1,41	-4,55
425-435 cm	430	7,15	13,90	25,99	0,26	0,01	-0,74	0,32					
<b>Pinatubo</b>													
105-115 cm	110	4,13	8,85	16,00	0,41	-0,41	-0,97	0,45	-0,20	1,59	0,87	-1,03	-2,09
115-120 cm	117,5	3,85	7,55	13,52	0,26	-0,03	-0,95	0,32	0,91	1,94	2,01	-0,10	-1,63
120-124 cm	122	4,41	8,36	15,16	0,26	0,12	-0,86	0,32	2,84	5,22	8,71	0,15	-1,25
124-128 cm	126	8,43	15,27	28,01	0,26	0,60	-1,35	0,32	9,13	15,94	28,54	0,95	-2,13
128-132 cm	130	9,81	17,89	33,25	0,37	0,63	-1,20	0,41	12,17	21,42	39,08	1,19	-2,22
132-138 cm	135	6,50	12,23	23,38	0,32	0,22	-0,12	0,36	5,71	10,37	19,80	0,38	-0,10
138-154 cm	146	7,34	14,21	27,18	0,80	0,05	-0,13	0,82					

## A.2.) Etude des anomalies isotopiques de l'oxygène et du soufre dans 12 éruptions volcaniques majeures des derniers 1000 ans

### A.2.1.) Isotopes de l'oxygène

nom	$\delta^{17}\text{O}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\Delta^{17}\text{O}$ (‰)	$\Delta^{17}\text{O}$ (‰) corrigée
<b>Pinatubo</b>	4,1	0,8	3,7	4,5
<b>Agung</b>	6,1	3,2	4,4	5,3
<b>Tarawera</b>	5,4	6,7	2,0	0,6
<b>Krakatoa</b>	9,4	10,7	3,9	6,3
<b>1809 UE</b>	9,9	12,8	3,4	3,6
<b>Serua</b>	5,0	5,8	2,0	1,6
<b>Kuwae</b>	8,6	11,2	2,9	2,9
<b>unknown A</b>	8,7	12,3	2,4	1,7
<b>unknown B</b>	9,5	12,4	3,2	3,9
<b>unknown C</b>	5,8	5,8	2,8	3,0
<b>1259 UE</b>	4,1	5,3	1,3	0,7
<b>unknown D</b>		non analysé		
<b>unknown E</b>	7,7	9,5	2,8	3,0
<b>unknown F</b>	8,1	11,4	2,2	2,0

*A.1.2.) Isotopes du soufre*

valeurs mesurées						valeurs corrigées									
nom	$\delta^{33}\text{S}$ (‰)	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	$\delta^{36}\text{S}$ (‰)	$\Delta^{33}\text{S}$ (‰)	$\Delta^{36}\text{S}$ (‰)	$\delta^{33}\text{S}$ (‰)	$2\sigma_{\delta^{33}\text{S}}$ (‰)	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	$2\sigma_{\delta^{34}\text{S}}$ (‰)	$\delta^{36}\text{S}$ (‰)	$2\sigma_{\delta^{36}\text{S}}$ (‰)	$\Delta^{33}\text{S}$ (‰)	$2\sigma_{\Delta^{33}\text{S}}$ (‰)	$\Delta^{36}\text{S}$ (‰)	$2\sigma_{\Delta^{36}\text{S}}$ (‰)
<b>Pinatubo</b>	6,10	11,47	20,98	0,21	-1,06	5,06		9,29		16,02		0,29		-1,81	
<b>Agung</b>	6,36	11,54	20,32	0,43	-1,84	5,61		9,57		15,89		0,70		-2,47	
<b>1809 UE</b>	2,15	4,02	7,40	0,08	-0,29	0,31	0,13	0,41	0,19	0,56	2,60	0,10	0,17	-0,22	2,63
<b>Serua</b>	4,31	8,19	15,53	0,10	-0,17	2,47	0,10	4,49	0,19	8,68	0,84	0,16	0,14	0,09	0,91
<b>Kuwae</b>	1,55	3,09	5,78	-0,04	-0,13	-0,45	0,07	-0,77	0,19	-1,47	0,53	-0,06	0,12	0,00	0,63
<b>unknown A</b>	4,14	8,00	14,97	0,02	-0,36	-1,83	0,08	-3,63	0,19	-6,95	1,20	0,04	0,13	-0,02	1,28
<b>unknown B</b>	5,23	9,90	18,07	0,14	-0,92	2,39	0,07	4,01	0,19	6,25	1,14	0,32	0,12	-1,43	1,20
<b>unknown C</b>	4,29	8,29	15,25	0,03	-0,64	1,01	0,15	1,88	0,19	2,85	2,74	0,04	0,18	-0,74	2,76
<b>1259UE</b>	3,88	7,01	12,59	0,27	-0,85	2,40	0,07	3,92	0,19	6,52	1,06	0,39	0,12	-0,99	1,12
<b>unknown D</b>	8,70	15,52	27,94	0,74	-1,92	9,68	0,10	16,60	0,19	29,25	1,14	1,16	0,14	-2,70	1,20
<b>unknown E</b>	5,39	10,35	19,13	0,07	-0,74	3,49	0,11	6,53	0,19	11,60	1,90	0,13	0,14	-0,90	1,94
<b>unknown F</b>	5,48	10,26	18,45	0,21	-1,24	4,73	0,07	8,62	0,19	14,98	0,90	0,30	0,12	-1,54	0,97

## **ANNEXE B : Tableaux récapitulatifs des concentrations de sulfate**

### **B.1.) Etude de l'évolution temporelle des anomalies isotopiques de l'oxygène et du soufre des sulfates de l'Agung et du Pinatubo**

	intervalle profondeur (cm)	profondeur moyenne (cm)	[sulfate] (ng.g <sup>-1</sup> )	n <sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub> (μmol)	f <sub>v</sub>	f <sub>b</sub>
<b><i>Agung</i></b>						
	367-372	369,5	76	2,8	0,34	0,66
	372-377	374,5	162	5,3	0,48	0,52
	378-384	381	339	11,7	0,75	0,25
	384-388	386	219	9,9	0,61	0,39
	388-393	390,5	141	5,4	0,40	0,60
<b><i>moyenne</i></b>						
<i>bruit de fond</i>	425-435	430	85	6,6	0	1
<b><i>Pinatubo</i></b>						
	105-115	110	115	4,4	0,43	0,57
	115-120	117,5	144	5,8	0,54	0,46
	120-124	122	189	8,1	0,65	0,35
	124-128	126	169	6,2	0,61	0,39
	128-132	130	135	5,6	0,51	0,49
	132-138	135	136	5,2	0,51	0,49
<b><i>moyenne</i></b>						
<i>bruit de fond</i>	138-154	146	66	4,7	0,0	1,0

## B.2.) Etude des anomalies isotopiques de l'oxygène et du soufre dans 12 éruptions volcaniques majeures des derniers 1000 ans

nom	profondeur (m)	[sulfates] échantillon (ng/g)	n <sub>SO4</sub> (μmol)	[sulfates] EPICA haut carotte (ng/g)	[sulfates] EPICA bas carotte (ng/g)	[sulfates] EPICA moyenne (ng/g)	F <sub>v</sub>	F <sub>bg</sub>
<b>Tarawera</b>	8,15	128	0,6	100	76	88	0,32	0,68
<b>Krakatoa</b>	8,35	135	0,6	76	108	92	0,32	0,68
<b>1809 UE</b>	12,85	398	3,7	118	98	108	0,73	0,27
<b>Serua</b>	18,85	168	3,7	79	56	67	0,60	0,40
<b>Kuwae</b>	29,92	383	7,6	108	96	102	0,73	0,27
<b>unknown A</b>	37,18	149	3,8	80	120	100	0,33	0,67
<b>unknown B</b>	37,65	163	3,7	120	78	99	0,39	0,61
<b>unknown C</b>	37,95	142	2,7	78	76	77	0,46	0,54
<b>1259UE</b>	38,31	258	6,7	69	94	81	0,68	0,32
<b>unknown D</b>	39,44	178	4,1	67	67	67	0,62	0,38
<b>unknown E</b>	41	150	4,4	88	72	80	0,47	0,53
<b>unknown F</b>	41,64	222	5,2	80	63	71	0,68	0,32